

**Nichtempirische SCF-Rechnungen an
abgeschlossenen Elektronenkonfigurationen
von Dimeren
der ersten Übergangsmetallreihe**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Andreas Wolf

aus Frankfurt/Main

Düsseldorf 1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533917_0071

Nichtempirische SCF-Rechnungen an abgeschlossenen
Elektronenkonfigurationen von Dimeren der ersten
Übergangsmetallreihe

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Düsseldorf



vorgelegt von
Andreas Wolf
aus Frankfurt/Main

Düsseldorf 1978



Referent: Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

Koreferent: Prof. Dr. H. Kleindienst

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.1978

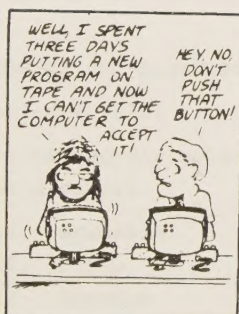
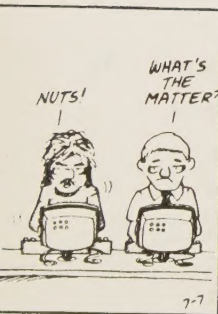
Die vorliegende Arbeit wurde von August 1975 bis Oktober 1978 am Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Professor Dr. H.-H. Schmidtke angefertigt.

Herrn Professor Dr. H.-H. Schmidtke danke ich für sein stetiges Interesse und die freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Des weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Knop, Herrn Dr. Speth sowie den Herren Pfennig und Haag für die tatkräftige Hilfe bei der Umstellung des Programmsystems PHANTOM auf die CDC Cyber 76.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A.J. Duke, Zentrum für Computer-Studien der Universität Leeds, England, für die Überlassung des MANYATOM-Programms.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Gerda, die mir bei der Erstellung der Tabellen und Abbildungen behilflich war.



I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I.	EINFÜHRUNG	1
II.	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
	1. Die Hartree-Fock- und Roothaan-Gleichungen für den Fall einer abgeschlossenen Schale	4
	2. Basisfunktionen und Basiskontraktion	12
	3. Ablauf des SCF-Verfahrens	19
	3.1. Wahl der Startvektoren	19
	3.2. Konstruktion von Symmetrieorbitalen	20
	3.3. Der Dacre-Elder-Formalismus: Konstruktion der Fockmatrix aus Dichte- matrix und Zweielektronenintegralen	24
	3.4. Konvergenzprobleme und Extrapolations- prozeduren	27
III.	OPTIMIERUNG DER PROGRAMMSYSTEME	34
IV.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	41
	1. Wahl der Basis	41
	2. Bestimmung der molekularen Daten der Übergangs- metallldimere	54
	2.1. Scandium	65
	2.2. Titan	75
	2.3. Vanadin	80
	2.4. Chrom	85
	2.5. Mangan	92
	2.6. Eisen	98
	2.7. Kobalt	104
	2.8. Nickel	109
	2.9. Kupfer	117
	2.10. Zink	127

3. Vergleichende Übersicht der molekularen Daten	138
4. Basissatzeffekte	141
V. ZUSAMMENFASSUNG	147
VI. ANHANG	151
1. Symmetrieorbitale für C_{4v} , O_h und D_{2h} -Symmetrie	151
2. Zusammenstellung der rechen­spezifischen Daten für die verschiedenen Basissätze	155
3. Kurzdokumentation des Programmsystems MANYATOM	156
VII. LITERATURVERZEICHNIS	161
VIII. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE	171

I. EINFÜHRUNG

In den vergangenen fünf Jahren kam es zu einer raschen Ausweitung sowohl der experimentellen als auch der theoretischen Forschung an Metallmolekülen und kleinen Metallclustern. Dieses plötzliche Interesse resultierte aus der Erkenntnis, daß ein Wissen um die Gleichgewichtsgeometrie sowie die Elektronenstruktur und damit der Bindungsverhältnisse dieser Moleküle Aussagen über zahlreiche Probleme der Festkörperphysik und Katalyse zulassen würde, wovon insbesondere zu nennen sind:

1. die homogene Nukleation (Keimbildung) von Metallen in der Gasphase¹⁻³⁾
2. die Nukleation von Metallen auf Einkristallflächen⁴⁾
3. die ersten Schritte der Entstehung des latenten Bildes in der Fotografie^{5,6)}
4. die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Teilchengröße (homogene Katalyse)⁷⁾
5. die Wechselwirkung der chemisorbierten Substanz mit der Katalysatoroberfläche (heterogene Katalyse)⁸⁻¹⁰⁾

Darüber hinaus sind jene zweiatomigen Übergangsmetalle, die einen repulsiven Elektronengrundzustand jedoch bindende, angeregte Zustände besitzen, in Analogie zu den Edelgasdimeren als mögliche Lasersubstanzen von Interesse.¹¹⁻¹⁴⁾

Die bisher publizierten, theoretischen Arbeiten über homonukleare Metallmoleküle basieren in ihrer Mehrheit auf semi-

empirischen Ansätzen, insbesondere der EHMO- und CNDO-Näherung. Ein wesentlicher Nachteil dieser Verfahren - neben den grundsätzlichen Mängeln, mit denen diese Methoden behaftet sind - ist die Tatsache, daß die derart erhaltenen Ergebnisse in einem hohen Maße von der Wahl der Parameter abhängig sind, was durch nichts zu rechtfertigen ist. So ergibt sich zum Beispiel aus der Verschiebung der 3d-, 4s- und 4p-Orbitalenergien des Nickelatoms um weniger als 0.15 eV eine Änderung des Gleichgewichtsabstandes von Ni_2 um 0.3 Å. Ein hinreichend geprüfter Satz von Orbitalparametern existiert aber für die meisten Übergangsmetalle bislang nicht. Da ferner die Multiplizität des Grundzustandes der homonuklearen Metallmoleküle meist strittig ist, beschränkt sich ein großer Teil der semiempirischen Arbeiten darauf, für eine - mehr oder minder willkürlich - angenommene Elektronenkonfiguration die Orbitalparameter so lange zu variieren, bis eine möglichst gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit dem Experiment erlangt wird.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, mit Hilfe nichtempirischer Rechnungen an homonuklearen Übergangsmetallclustern die molekularen Daten der energetisch tiefsten abgeschlossenen Schale zu bestimmen und durch Vergleich mit dem Experiment und den semiempirisch ermittelten Werten Aussagen über die Art des möglichen Grundzustandes (offene oder geschlossene Schale?) sowie die Zuverlässigkeit der semiempirischen Rechnungen zu machen. Ferner sollten die Voraussetzungen geschaffen werden für künftige, nichtempirische Rechnungen der Dimere unter Ein-

schluß der Elektronenkorrelation sowie für "simulierte ab initio"-Rechnungen von größeren Metallclustern. Die Beschränkung auf abgeschlossene Konfigurationen erfolgte aus programmtechnischen Gründen.

Von entscheidender Bedeutung für die "Güte" der nichtempirischen Rechnungen ist bekanntlich die Größe und die Art des verwendeten Basissatzes, da die erhaltenen Molekülorbitale niemals von größerer Flexibilität sein können als die Basisfunktionen, aus denen sie gebildet wurden. Da jedoch der Rechenaufwand mit der Größe der Basis sehr rasch anwächst (N^4 -Problem), gilt es einen Kompromiß zu finden zwischen der Qualität der Ergebnisse und der für sie notwendigen Computerzeit. Die in der Literatur verfügbaren Basissätze müssen daher vor Durchführung der eigentlichen Rechnungen sorgfältig in verschiedenen Kontraktionsgraden geprüft werden (siehe Kapitel "Wahl der Basis" und "Basissatzeffekte").

II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

II.1. Die Hartree-Fock- und Roothaan-Gleichungen für den Fall einer abgeschlossenen Schale

Die Hartree-Fock oder selfconsistent-field-Methode wurde ursprünglich zur Behandlung des atomaren Mehrelektronenproblems eingeführt, sie stellt aber darüber hinaus eine sehr brauchbare Näherungsmethode für das allgemeine Mehrelektronenproblem dar. Da die Methode und ihre Anwendung in der Literatur bereits ausführlich diskutiert wurden^{15,16)}, sei im folgenden nur eine kurze Ableitung der grundlegenden Gleichungen gegeben.

Die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung eines N-Elektronenproblems lautet für fixierte Kernabstände (Born-Oppenheimer-Näherung):

$$\underline{H} \Psi_e = E_e \cdot \Psi_e \quad (1)$$

mit $\underline{H}$, dem Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten):

$$\underline{H} = \sum_n^N \left(-\frac{1}{2} \nabla^2(n) - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{n\mu}} \right) + \sum_{n>m}^N \frac{1}{r_{nm}} + \sum_{\mu>\nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{r} \quad (2)$$

$$\equiv \sum_n \underline{h}^1(n) + \sum_{n>m} \underline{h}^2(n,m) + C$$

Bekanntlich lassen sich experimentell nur solche Zustände beobachten, für die Ψ_e antisymmetrisch bezüglich Teilchenver-

tauschung ist. Ohne Verlust der Allgemeingültigkeit läßt sich eine solche Polydeterfunktion (BOYS und COOK^{17,18}) nach Co-deterfunktionen ϕ_p entwickeln, die ebenfalls antisymmetrisch sind:

$$\psi_e = \sum_p c_p \cdot \phi_p \quad (3)$$

Diese ϕ_p können dann als einfache Linearkombinationen von Deterfunktionen, das sind die üblichen Heisenberg-Slater-Determinanten, dargestellt werden:

$$\phi = \sum_r c_r \cdot \phi_r \quad (4)$$

$$\phi_r = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{r1}(1)\omega_{r1}(1) & \phi_{r2}(1)\omega_{r2}(1) & \dots & \phi_{rN}(1)\omega_{rN}(1) \\ \phi_{r1}(2)\omega_{r1}(2) & \phi_{r2}(2)\omega_{r2}(2) & \dots & \phi_{rN}(2)\omega_{rN}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{r1}(N)\omega_{r1}(N) & \phi_{r2}(N)\omega_{r2}(N) & \dots & \phi_{rN}(N)\omega_{rN}(N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

$\phi_{ri}(n)$ und $\omega_{ri}(n)$ sind Funktionen der Raum- und Spinkoordinaten eines einzelnen Elektrons n.

Es läßt sich zeigen, daß, falls die Eielektronenfunktionen ϕ_r einen vollständigen Funktionensatz bilden, auch die Gesamtheit aller Slaterdeterminanten, die aus ihnen gebildet werden können, vollständig ist. Somit kann man stets - zumindest im Prinzip - eine Polydeterfunktion finden, die die exakte Lösung beliebig genau approximiert.

Eine Konfiguration (Codetor), die sich als einfache Determinante von doppelt besetzten Orbitalen schreiben läßt, bezeichnet man in Anlehnung an das intuitive chemische Konzept als abgeschlossene Schale ("closed shell"):

$$\phi_{cs} = \frac{1}{\sqrt{(2M)!}} \det | \phi_1(1)\alpha(1) \phi_1(2)\beta(2) \dots \phi_M(2M-1)\alpha(2M-1) \phi_M(2M)\beta(2M) | \quad (6)$$

Sämtliche anderen Konfigurationen werden als offene Schale ("open shell") bezeichnet.

Durch sorgfältige Wahl der Einelektronenfunktionen ϕ_{ri} läßt sich die Entwicklung des Polydetors nach Codetorfunktionen so gestalten, daß eine einzelne Codetorfunktion in der Entwicklung überwiegt. Dieser Codetor stellt dann eine einfache und vernünftige Näherung der exakten Wellenfunktion dar. Dies kann durch das sogenannte "self-consistent-field"-Verfahren erreicht werden, welches im folgenden für den Fall einer geschlossenen Schale beschrieben wird.

Der aus der Codetorfunktion (6) resultierende Erwartungswert der Energie ergibt sich nach dem Axiom von Born:

$$\bar{E} = \frac{\int \phi_{cs}^* H \phi_{cs} d\tau}{\int \phi_{cs}^* \phi_{cs} d\tau} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2) und (6) in (7) folgt:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^M \{ 2H_{ii} + \sum_{j=1}^M (2J_{ij} - K_{ij}) \} + C \quad (8)$$

wobei

$$H_{ii} = \langle \phi_i(n) | -\frac{1}{2}\nabla^2(n) - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{n\mu}} | \phi_i(n) \rangle \quad (9)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(n) | \langle \phi_j(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \phi_j(m) \rangle | \phi_i(n) \rangle \quad (10)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(n) | \langle \phi_j(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \phi_i(m) \rangle | \phi_j(n) \rangle \quad (11)$$

Die Summation mit den Indices i und j läuft über alle besetzten Raumorbitale. J_{ij} bezeichnet man als Coulomb-, K_{ij} als Austauschintegral. Aufgrund des Ritzschen Variationsprinzips ist dieser Energieerwartungswert stets höher als der exakte Energieeigenwert E_e des molekularen Grundzustandes:

$$\bar{E} \geq E_e \quad (12)$$

Es gilt daher, die bestmöglichen Wellenfunktionen ϕ_i mittels des Variationsprinzips unter Berücksichtigung der Orthogonalität

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (13)$$

zu bestimmen. Die Einführung der Nebenbedingung erfolgt mit Hilfe der Lagrangeschen Methode, indem das Variationsprinzip auf das Funktional

$$\bar{E} - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (i \neq j) \quad (14)$$

angewandt wird. λ_{ij} sind die unbestimmten Lagrangeschen Multiplikatoren. Durch Variation von (14) ergeben sich dann die

allgemeinen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\underline{F}|\phi_i(n)\rangle = [\underline{H} + \sum_{j=1}^M (2\underline{J}_j - \underline{K}_j)]|\phi_i(n)\rangle = \sum_{j=1}^M \lambda_{ij} |\phi_j(n)\rangle \quad (15)$$

in denen die Operatoren $\underline{H}$, $\underline{J}_j$ und $\underline{K}_j$ wie folgt definiert sind:

$$\underline{H}|\phi_i(n)\rangle = [-\frac{1}{2}\nabla^2(n) - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{r_{n\mu}}] |\phi_i(n)\rangle \quad (16)$$

$$\underline{J}_j|\phi_i(n)\rangle = \langle \phi_j(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \phi_j(m) \rangle |\phi_i(n)\rangle \quad (17)$$

$$\underline{K}_j|\phi_i(n)\rangle = \langle \phi_j(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \phi_i(m) \rangle |\phi_j(n)\rangle \quad (18)$$

Der Eielektronenoperator $\underline{F}$ wird als Fockoperator bezeichnet. Mittels einer geeigneten, unitären Transformation, die den Fockoperator $\underline{F}$ und die Gesamtwellenfunktion Φ invariant läßt, können die nichtdiagonalen Lagrangeschen Multiplikatoren eliminiert werden. Dadurch erhält man die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\underline{F}|\phi_i(n)\rangle = \lambda_{ii}|\phi_i(n)\rangle \quad (19)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen sind implizite Bestimmungsgleichungen für die ϕ_i , da die Operatoren $\underline{J}_j$ und $\underline{K}_j$ ihrerseits von allen anderen ϕ_j abhängig sind. Sie werden mittels eines iterativen Verfahrens gelöst: Für einen gegebenen Satz von Startorbitalen stellt man Gleichung (19) auf und löst diese nach den neuen Orbitalen ϕ_i . Mit diesen wird erneut Gleichung (19) erzeugt und gelöst. Dieser Vorgang wird so oft wieder-

holt, bis die Orbitale von einer Iteration zur nächsten sich um weniger als eine vorgegebene Größe unterscheiden. Die so erhaltenen Orbitale bezeichnet man als "selbstkonsistent".

Bei der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen molekularer Probleme macht man sich die Tatsache zunutze, daß es stets möglich ist, ein Orbital ϕ_i nach einem vollständigen*) Satz von Basisfunktionen χ_r zu entwickeln, falls diese im gleichen Koordinatensystem definiert und den gleichen Randbedingungen unterworfen sind wie ϕ_i selbst:

$$\phi_i = \sum_{r=1}^m c_{ir} \chi_r \quad (20)$$

Da die verwendeten Basisfunktionen Atomorbitale sind, spricht man von der LCAO-MO-Methode.

Substituiert man diese Entwicklung in die Hartree-Fock-Gleichungen (19) für eine abgeschlossene Schale, wobei der Einfachheit halber angenommen wird, daß sämtliche Funktionen reell sind, so ergibt sich eine Matrixgleichung bezüglich des Satzes der Entwicklungskoeffizienten c_{it} :

$$\sum_{t=1}^m (F_{qt} - \epsilon_i S_{qt}) c_{it} = 0 \quad (21)$$

$$q, t = 1, 2, \dots, m$$

$$i = 1, 2, \dots, M$$

*) In der Praxis werden stets unvollständige Sätze von Basisfunktionen verwandt.

mit

$$F_{qt} = T_{qt} + V_{qt} + \sum_{j=1}^M \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m c_{jr} c_{js} [2J_{qrst} - K_{qrst}] \quad (22)$$

$$T_{qt} = \langle \chi_q(n) | -\frac{1}{2} \nabla^2(n) | \chi_t(n) \rangle \quad (23)$$

$$V_{qt} = \langle \chi_q(n) | -\sum_v \frac{Z_v}{r_{nv}} | \chi_t(n) \rangle \quad (24)$$

$$J_{qrst} = \langle \chi_q(n) | \langle \chi_r(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \chi_s(m) \rangle | \chi_t(n) \rangle \quad (25)$$

$$K_{qrst} = \langle \chi_q(n) | \langle \chi_r(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \chi_t(m) \rangle | \chi_s(n) \rangle \quad (26)$$

$$S_{qt} = \langle \chi_q(n) | \chi_t(n) \rangle \quad (27)$$

Die Bedingung für eine nichttriviale Lösung des Gleichungssystems (21) lautet:

$$\det |F_{qt} - \epsilon_i S_{qt}| = 0 \quad (28)$$

mit

$$\sum_{q,t} S_{qt} c_{qi} c_{tj} = \delta_{ij} \quad (29)$$

Gleichung (21) bezeichnet man als Roothaan-Gleichung, da von Roothaan¹⁹⁾ 1951 erstmals eine solche Lösung des molekularen SCF-Problems angegeben wurde.

Das Problem der Lösung der Hartree-Fock-Integrodifferentialgleichungen ist auf diese Weise ersetzt worden durch das Problem, die Eigenwerte und Eigenvektoren der symmetrischen Matrix F zu bestimmen, deren Elemente wiederum von den Eigenvektoren abhängig sind.

Hierbei wird wie folgt vorgegangen: Die Integrale, definiert durch Gleichungen (23)-(27), werden mit den vorgegebenen Basisfunktionen $\{\chi_r\}$ berechnet. Als nächster Schritt wird die F -Matrix, definiert durch Gleichung (22), mit einem gegebenen Satz von Orbitalkoeffizienten (Startvektoren) $\{c_{ir}\}$ aufgestellt. Dann wird Gleichung (21) durch Diagonalisierung der F -Matrix gelöst, die zuvor in die Basis der Eigenvektoren der S -Matrix (27) transformiert wurde. Der daraus resultierende Satz von Koeffizienten $\{c_{ir}\}$ wird mit den vorgegebenen Koeffizienten verglichen. Falls diese um weniger als die Iterationsschwelle voneinander abweichen, hat das Verfahren die Selbstkonsistenz erreicht, falls nicht, wird der ganze Ablauf wiederholt.

Das oben beschriebene Verfahren bietet keine Gewähr für die Konvergenz der Lösungen. Es muß daher durch zusätzliche Methoden für eine schnelle und sichere Konvergenz gesorgt werden (siehe Kapitel "Konvergenzprobleme und Extrapolationsprozeduren").

II.2. Basisorbitale und Basiskontraktion

Die Atomorbitale χ werden, da sie für Mehrelektronensysteme nicht exakt bestimmbar sind, als Linearkombination von sogenannten Basisorbitalen angenommen:

$$\chi = \sum_i a_i \eta_i \quad (30)$$

Als Basisorbitale dienen dabei entweder Slater-

$$\eta_{STO} = N_{STO} r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (31)$$

oder Gaußfunktionen

$$\eta_{GTO} = N_{GTO} r^{2(n-1)} \exp(-\alpha r^2) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (32)$$

In den Gleichungen (31) und (32) entsprechen n, l, m der Haupt-, Drehimpuls- und magnetischen Quantenzahl, N_{STO} und N_{GTO} sind die Normierungsfaktoren der Radialfunktion, $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ die normierten Kugelflächenfunktionen und ξ und α die Orbitalexponenten.

Da sowohl Slater- als auch Gaußorbitale einen vollständigen Funktionensatz bilden, ist eine exakte Entwicklung gemäß (30) im Prinzip möglich, in der Praxis bricht man die Entwicklung jedoch schon nach wenigen Gliedern ab. Dabei zeigt sich, daß die Entwicklung nach Slaterorbitalen wesentlich früher abgebrochen werden kann als jene nach Gaußorbitalen, da die

Slaterfunktionen das asymptotische Verhalten der Atomorbitale besser beschreiben. Für die Entwicklung nach Gaußorbitalen benötigt man etwa drei- bis viermal soviel Funktionen als bei jener nach Slaterorbitalen.

Bei der Berechnung der Zweielektronen-Mehrzentrenintegrale $\langle ij|kl \rangle$ zeigen sich jedoch schwerwiegende Nachteile der Slaterfunktionen. Zwar lassen sich die Ein- und Zweizentrenintegrale über Slaterfunktionen relativ leicht berechnen, bei den Drei- und Vierzentrenintegralen aber ergibt sich ein langwieriger Rechenprozess. Obwohl in der letzten Zeit einige Lösungsvorschläge gemacht wurden, dürfte der Rechenaufwand für die Integration von Slaterfunktionen verglichen mit dem von Gaußfunktionen etwa hundertmal höher sein²⁰⁾. Daher kommen in nahezu allen nichtempirischen, quantenchemischen Rechenprogrammen Gaußorbitale zur Anwendung.

Der entscheidende Vorteil der Gaußorbitale ergibt sich aus dem Produkttheorem: Das Produkt zweier Gaußfunktionen mit den Zentren A und B ist selbst wieder - bis auf einen konstanten Faktor - eine Gaußfunktion mit dem Zentrum E, das auf der Verbindungslinie von A und B liegt.

$$\exp(-\alpha r_A^2) \cdot \exp(-\alpha r_B^2) = \exp(-\alpha (r_A^2 + r_B^2)) = \text{const.} \cdot \exp(-\alpha r_E^2) \quad (33)$$

Die Integrationsformeln für 1s-Gaußorbitale wurden erstmals von BOYS²¹⁾ abgeleitet und es konnte gezeigt werden, daß sich die Formeln für Orbitale höherer Quantenzahlen durch Anwenden

von Differentiations- und Substitutionsoperatoren aus den Basisformeln ableiten lassen.²²⁾

In den Rechenprogrammen werden anstatt der Kugelflächenfunktionen reelle Winkelanteile benutzt, man bezeichnet diese Gaußorbitale als "primitiv kartesisch":

$$\eta(r_A) = N \cdot x_A^l \cdot y_A^m \cdot z_A^n \cdot \exp(-\alpha r_A^2) \quad (34)$$

Die Summe von l, m und n entspricht der Drehimpulsquantenzahl. Man trifft die in Tabelle (1) wiedergegebene Zuordnung. Wie man der Tabelle entnehmen kann, sind die d- und f-Funktionen nicht linear unabhängig.

Es ist häufig von Vorteil, diese primitiven Gaußfunktionen zu sogenannten "kontrahierten Gaußfunktionen"^{23,24)} zusammenzufassen:

$$\eta(r_A)' = \sum_j b_j \cdot \eta_j(r_A) \quad (35)$$

Diese kontrahierten Gaußorbitale sind Linearkombinationen von primitiven Funktionen mit fixierten Koeffizienten, welche im SCF-Verfahren nicht variiert werden. Durch eine Kontraktion läßt sich daher die Rechenzeit verringern, die das Programm auf die SCF-Iterationen verwendet. Die Integrationszeit bleibt jedoch nahezu unverändert.

Ordnungs- nummer	symbolischer Referenzname	Winkelanteil $f(x,y,z)$	Quantenzahlen		
			l	m	n
1	S	1	0	0	0
2	X	x	1	0	0
3	Y	y	0	1	0
4	Z	z	0	0	1
5	XX	x^2	2	0	0
6	YY	y^2	0	2	0
7	ZZ	z^2	0	0	2
8	XY	xy	1	1	0
9	XZ	xz	1	0	1
10	YZ	yz	0	1	1
11	XXX	x^3	3	0	0
12	YYY	y^3	0	3	0
13	ZZZ	z^3	0	0	3
14	XXY	x^2y	2	1	0
15	XXZ	x^2z	2	0	1
16	XYX	y^2x	1	2	0
17	YYZ	y^2z	0	2	1
18	XZZ	z^2x	1	0	2
19	YZZ	z^2y	0	1	2
20	XYZ	xyz	1	1	1

Tabelle (1): Primitiv-karthesische Gaußorbitale

Für die Kontraktion hat sich folgende Bezeichnung eingebürgert: Verwendet man zum Beispiel einen primitiven Basissatz von neun s-, vier p- und zwei d-Funktionen, die zu einer Basis von drei s-, zwei p- und einer d-Funktion kontrahiert werden, so schreibt man dafür:

$$(9,4,2) \longrightarrow [3,2,1] \quad (36)$$

Nach der Zahl der verwendeten Funktionen unterscheidet man verschiedene Typen²⁵⁾ von Basissätzen und zwar folgende, nach steigender "Qualität" (Flexibilität) geordnet:

1. Minimaler Basissatz (minimum basis set)

Ein minimaler Basissatz besteht aus einer Slaterfunktion pro besetztem Atomorbital.

2. Zweisexponentenbasissatz (double-zeta set)

Ein double-zeta Basissatz enthält exakt doppelt so viele Slaterfunktionen wie der entsprechende minimale Satz, da jedes Atomorbital durch zwei Funktionen mit verschiedenen Exponenten (ξ , zetas) dargestellt wird.

3. Erweiterte Basissätze (extended sets)

Alle Basissätze, die über double-zeta Größe hinausgehen, bezeichnet man als "erweitert". Von diesen kommt am häufigsten der "double-zeta plus polarization"-Satz zur Anwendung. Als solche bezeichnet man Sätze von double-zeta Qualität, denen eine Slaterfunktion für das niedrigste unbesetzte Atom-

orbital mit der Drehimpulsquantenzahl $l \geq 1$ hinzugefügt wurde.²⁶⁾

Die verschiedenen Typen von Basissätzen seien am Beispiel eines Atoms der ersten Übergangsmetallreihe erläutert:

Typ der Basis	Funktionen	Bezeichnung
minimal	$1s, 2s, 3s, 4s, 2p, 3p, 3d$	$[4, 2, 1]$
double-zeta	$1s, 1s', 2s, 2s', 3s, 3s', 4s, 4s',$ $2p, 2p', 3p, 3p', 3d, 3d'$	$[8, 4, 2]$
double-zeta+ polarization	$1s, 1s', 2s, 2s', 3s, 3s', 4s, 4s',$ $2p, 2p', 3p, 3p', 4p, 3d, 3d'$	$[8, 5, 2]$

Tabelle (2): Zusammenstellung der verschiedenen Basissatztypen

Die Begriffe "minimale Basis", "double-zeta Basis", usw. sind nur für Slaterfunktionen streng anwendbar. Sie werden jedoch auch für Gaußfunktionen verwendet. Dabei geht man davon aus, daß eine Slaterfunktion durch ein kontrahiertes Gaußorbital ersetzt werden kann, das durch Zusammengruppieren von zwei bis drei primitiven Gaußfunktionen gebildet wurde.

Bei einer Kontraktion stellt sich stets die Frage, welche und wieviele primitive Funktionen zu einem Gaußorbital zusammengefaßt werden können, ohne die Flexibilität der Basis allzu stark zu beeinflussen. Die meisten der in der Literatur angegebenen Kontraktionsschemata entsprangen der Intuition ihrer Verfasser; jedoch hat DUNNING^{27,28)} bereits 1970 zwei

Grundregeln für die Kontraktion aufgestellt:

Regel A: Funktionen, die in der Valenzregion überwiegen, sollen nicht kontrahiert werden.

Regel B: Hat eine Funktion innerhalb einer Gruppe (zB. der s-Orbitale) verschiedene Anteile an zwei Atomorbitalen (zB. 2s und 3s), wobei sich diese Anteile von denjenigen der restlichen Funktionen der Gruppe stark unterscheiden, so sollte sie nicht kontrahiert werden.

Regel A ist leicht zu befolgen, da die Valenzfunktionen an ihren kleinen Orbitalexponenten zu erkennen sind. Um Regel B erfüllen zu können, muß man eine Reihe von atomaren Rechnungen mit verschiedenen Kontraktionsschemata durchführen. Es ist dann - bei gleicher Zahl an kontrahierten Funktionen - demjenigen Kontraktionsschemata der Vorzug zu geben, das die niedrigste Gesamtenergie liefert.

DUNNINGS Regeln können bei leichten Atomen streng, für schwere jedoch nur begrenzt befolgt werden, da anderenfalls die Größe des Basissatzes zu rasch anwachsen würde. Daher können bei Rechnungen mit Übergangsmetallen nicht alle Valenzfunktionen frei variiert werden, sondern es muß ein Kompromiß zwischen Flexibilität und Größe der Basis gefunden werden.

II.3. Ablauf des SCF-Verfahrens

II.3.1. Wahl der Startvektoren

Die Wahl guter Startvektoren ist der sicherste Weg, die Zahl der SCF-Iterationen - und damit die Rechenzeit des Programms - zu verringern; ebenso wie sie verhindern kann, daß die Lösung oszilliert oder zu einem Nebenminimum konvergiert.²⁹⁾ Startvektoren sollten eine zumindest qualitative Beziehung zu den endgültigen Lösungsvektoren besitzen, das heißt die Vorzeichen der Vektorkomponenten sollten bereits richtig gewählt sein. Im Falle der verwendeten Programme MANYATOM³⁰⁾ und PHANTOM³¹⁾ werden - falls nicht anderes durch Eingabedaten spezifiziert ist - die Startvektoren als Eigenvektoren der H-Matrix, also des Einelektronenanteils der Fockmatrix, angenommen. Diese Wahl führt in den meisten Fällen zu rascher Konvergenz; Schwierigkeiten ergeben sich jedoch bei großen Basissätzen. Aber auch dann bieten sich Möglichkeiten, vernünftige Startvektoren zu wählen: Hatte zum Beispiel für ein gegebenes Problem das SCF-Verfahren für einen minimalen Basissatz konvergiert, so konnten dessen Lösungsvektoren durch Aufspalten als Eingabedaten für einen double-zeta Basissatz dienen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Lösungsvektoren eines physikalisch möglichst verwandten Problems als Startvektoren zu benutzen, etwa die SCF-Orbitale von cis-Stilben als Eingabe für das trans-Isomer. Diese Methode war von großem Vorteil bei der Berechnung der Potentialkurven der zweiatomigen Übergangsmetalle: Die Lösungsvektoren für einen gege-

benen Bindungsabstand wurden als Startvektoren für SCF-Rechnungen mit etwas variierten Bindungsabständen benutzt.

Darüber hinaus ermöglichte es die Vorgabe von Startvektoren, zusammen mit der Verwendung symmetrieadaptierter Basisfunktionen, außer dem Grundzustand auch weitere, energetisch höherliegende Zustände im Hartree-Fock-Verfahren zu berechnen.

II.3.2. Konstruktion und Verwendung von symmetrieadaptierten Basisfunktionen

Gegeben sei ein Satz ϕ von n Funktionen: $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$. Wir setzen voraus, daß ϕ abgeschlossen ist bezüglich der Punktgruppe des Moleküls, derart, daß eine beliebige Symmetrieeoperation R aus der Punktgruppe G des Moleküls jede Funktion des Satzes in eine Linearkombination der restlichen Funktionen transformiert:

$$\phi'_j = R\phi_j = \sum_k A_{kj}(R) \phi_k \quad \text{für } j=1,2,\dots,n \quad (37)$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\phi' = A(R)\phi \quad (38)$$

Die Matrizen $A(R)$ bilden eine Darstellung der Gruppe G , induziert durch den Funktionensatz ϕ . Im allgemeinen ist diese Darstellung reduzibel. Es läßt sich dann stets eine Matrix U finden, die einer unitären Transformation der Basis ϕ ent-

spricht und einen neuen Satz von Darstellungsmatrizen $B(R)$ generiert, derart, daß diese in die irreduziblen Darstellungen der Gruppe G zerfallen.

$$B(R) = \hat{U} A(R) U = \begin{vmatrix} B_1(R) & & \\ & B_2(R) & \\ & & B_3(R) \end{vmatrix} \quad (39)$$

Die Orbitale, die durch

$$\psi = U \phi \quad (40)$$

definiert sind, bilden die Basis für die irreduziblen Darstellungen $B_1(R)$, $B_2(R)$, der Gruppe G und werden als "symmetrieadaptiert" bezeichnet.

Die unitäre Reduktionsmatrix U wird mit Hilfe von Projektionsoperatoren konstruiert: Für jede irreduzible Darstellung (i) läßt sich ein Operator $\underline{O}^i$ definieren mit der Eigenschaft, ein beliebiges Mitglied des Funktionensatzes ϕ auf den irreduziblen Unterraum zu projizieren, wodurch man die Komponente ψ_m^i erhält

$$\underline{O}^i \phi_m = \psi_m^i \quad (41)$$

oder im Falle entarteter irreduzibler Darstellungen

$$\underline{O}^i \phi_m = \psi_m^{ik} \quad (42)$$

Der Index k numeriert hierbei Funktionen, die entarteten Darstellungen zugeordnet sind. Der allgemeine Ausdruck für den Projektionsoperator $\underline{O}^i$ läßt sich mit Hilfe des Orthogonalitätstheorems für irreduzible Darstellungen leicht ableiten,^{32,33} er wird daher hier vorgegeben:

$$\underline{O}^i = \frac{d_i}{g} \sum_M (\bar{M})_{kk}^i R_M \quad (43)$$

d_i gibt die Dimension der irreduziblen Darstellung (i) an, g bezeichnet die Ordnung der Gruppe. $(\bar{M})_{kk}^i$ ist das komplexkonjugierte des k -ten Diagonalelements der unitären Matrix (M) , die der Symmetrieoperation R_m in der Darstellung (i) entspricht. Für nichtentartete Darstellungen sind die Zahlen $(M)_{kk}^i$ mit den Charakteren identisch, während sie für entartete Darstellungen per Konvention definiert sind, da in diesem Falle nur $\sum_k (M)_{kk}^i$ eindeutig bestimmt ist. Die Matrix $\underline{O}^i$ wird durch wiederholtes Anwenden des Projektionsoperators $\underline{O}^i$ für alle Elemente und alle irreduziblen Darstellungen der Gruppe erzeugt.

Die Implementation solcher Algorithmen in quantenchemische Programme ist in der Literatur hinreichend beschrieben.³⁵⁻³⁷ In der Regel geht man aus rechentechnischen Gründen nicht von der vollen Symmetrie des Moleküls aus, sondern verwendet eine Untergruppe. In ANHANG I sind die berechneten Symmetrieorbitale für die Gruppen O_h und C_{4v} (Atome) sowie D_{2h} (homonukleare zweiatomige Moleküle) angegeben.

Durch die Verwendung von symmetrieadaptierten Funktionen anstelle einer atomaren Basis kann das SCF-Verfahren beschleunigt werden, da die Überlappungsmatrix S , die Dichtematrix D sowie die Fockmatrix F selbst symmetriegeblockt werden, so daß die Hartree-Fock-Eigenwertgleichungen Block für Block gelöst werden können. Bezeichnet n die Größe des Basissatzes, so ergibt sich aus der Verwendung symmetrieadaptierter Funktionen eine Zeitersparnis, die etwa mit n^2 wächst, da die Säkulardeterminanten von der Größe n^2 sind und der Rechenzeitverbrauch für die Diagonalisierung proportional n^3 ist. Die größte Zeitersparnis ergäbe sich bei der Aufstellung der Fockmatrix, da diese vom Umfang der Integralliste abhängig ist, welche mit etwa n^4 variiert. Die Zahl der Integrale könnte drastisch reduziert werden, würde man sie in die Basis der symmetrieadaptierten Funktionen transformieren. Man muß aber auch die Zeit berücksichtigen, die bei der Transformation der Integrale verloren geht. Diese verliefte jedoch im günstigsten Fall wie n^5 .³⁸⁾ Bei wachsender Größe des Basissatzes würde der Zeitvorteil, der sich aus der Verwendung symmetrieadaptierter Funktionen ergibt, sehr rasch vermindert und schließlich völlig aufgewogen durch die schneller ansteigende Transformationszeit. Dieser Nachteil wird in den Programmen MANY-ATOM und PHANTOM durch einen von DACRE³⁹⁾ vorgeschlagenen und später von ELDER⁴⁰⁾ verallgemeinerten Algorithmus vermieden.

II.3.3. Der DACRE-ELDER-Algorithmus - Konstruktion der Fockmatrix aus Dichtematrix und Zweielektronenintegralen

Es bestehen zwei Möglichkeiten, die Fockmatrix zu konstruieren:

1. aus Dichtematrix und einer Liste der Zweielektronenintegrale oder 2. aus Dichtematrix und der P-Supermatrix. Die P-Supermatrix ist wie folgt definiert:

$$P = \langle ij|kl \rangle - \frac{1}{4} [\langle il|jk \rangle + \langle ik|jl \rangle] \quad (44)$$

mit

$$\langle ij|kl \rangle = \langle \chi_i(n) \chi_k(m) | \frac{1}{r_{nm}} | \chi_j(n) \chi_l(m) \rangle = (ij,kl) \quad (45)$$

Beide verwendeten Programmsysteme stammen von POLYATOM⁴¹⁾ ab, in dem der erstgenannte Weg begangen wird. In der Integralliste ist der Wert des Integrals zusammen mit den vier Indices i,j,k,l in einem 60-bit-Wort abgespeichert. Für eine reelle Basis von Atomorbitalen existiert eine Reihe von Identitäten, zum Beispiel:

$$(ij,kl) = (ji,kl) = (ij,lk) , \dots \text{ usw.} \quad (46)$$

die als "triviale Symmetrien" bezeichnet werden. Es genügt daher, nur ein Mitglied eines solchen Satzes von Integralen abzuspeichern, zum Beispiel das erste der lexikalischen Ordnung. Besitzt das betrachtete System jedoch eine Raumsymmetrie, so existieren weitere, nichttriviale Identitäten. Ein symmetrisches Molekül besitzt äquivalente Atome und daher auch

ebensolche Atomorbitale, die durch Symmetrioperationen ineinander überführt werden:

$$G_k \phi_i = S_{ii}^k \phi_i \quad (47)$$

$\{G_k\}$ bezeichnet einen Satz von Operationen und $S_{ii}^k (= \pm 1)$ stellt einen möglichen Phasenwechsel dar (z.B. Umkehr des p-Orbitals). Es läßt sich leicht zeigen, daß $\{G_k\}$ eine Untergruppe der molekularen Punktgruppe ist - sie enthält die Identität, das Inverse jeder Operation und ist geschlossen. Unter $\{G_k\}$ transformieren sich die Zweielektronenintegrale nach

$$(ij,kl) \xrightarrow{G_k} S_{ii}^k \cdot S_{jj}^k \cdot S_{kk}^k \cdot S_{ll}^k (i'j',k'l') \quad (48)$$

Dabei entspricht die Permutation $(i'j',k'l')$ entweder einer trivialen oder einer Punktsymmetrie. In jedem Fall wird nur ein Integral abgespeichert. Am Beispiel des Coulombterms sei die Bildung der Fockmatrix geschildert:

$$J_{ij} = \sum_{k,l} D_{lk} \cdot (ij,kl) \quad (49)$$

Die Elektronendichte

$$D = \sum_{l,k} D_{lk} \cdot \langle l|k \rangle \quad (50)$$

ist invariant bezüglich der Symmetrietransformationen, dh. die Elemente der Dichtematrix müssen sich gemäß

$$D_{l',k'} = S_{l'l}^k \cdot S_{k'k}^k \cdot D_{lk} \quad (51)$$

transformieren. Das bedeutet, daß jedem Anteil $\Delta J_{ij} = D_{lk} \cdot (ij,kl)$ der Summe (49) ein Beitrag zu einem symmetrieverwandten $J_{i',j'}$,

entspricht:

$$\begin{aligned}\Delta J_{i,j'} &= D_{l',k'} \cdot (i'j',k'l') = \\ &= S_{l',l}^k \cdot S_{k',k}^k \cdot D_{lk} \cdot S_{i',i}^k \cdot S_{j',j}^k \cdot S_{k',k}^k \cdot S_{l',l}^k \cdot (ij,kl)\end{aligned}\quad (52)$$

oder, da zwei Phasenfaktoren zweifach auftreten

$$\Delta J_{i,j'} = S_{i',i}^k S_{j',j}^k \Delta J_{ij} \quad (53)$$

Da dies für jedes Element der Summe zutrifft, ist es möglich, den Coulombterm J_{ij} aus einem $\hat{J}_{ij}$ zu bilden, das mittels der "Stammintegrale" berechnet wurde und zwar durch einfaches Anwenden der Symmetrioperationen auf die einzelnen Elemente

$$J_{ij} = \sum_k G_k \hat{J}_{ij} \quad (54)$$

Die Realisierung von Gleichung (54) wird als DACRE-Verfahren bezeichnet. Dieses Verfahren wurde von ELDER erweitert, indem er nicht nur die Untergruppe $\{G_k\}$, sondern die volle Punktsymmetriegruppe des Moleküls zuließ.

Um die Rechengeschwindigkeit des Aufbaus der Fockmatrix zu steigern, wird vor Anwendung des DACRE-ELDER-Algorithmus die vierfach indizierte, randomgeordnete Integraldatei in eine nur zweifach indizierte, sequentielle Datei, den sogenannten "PK-File",^{42,43)} umgewandelt.

II.3.4. Konvergenzprobleme und Extrapolation

Bei der Anwendung des SCF-Verfahrens treten manchmal Konvergenzprobleme auf, die sich in einer Folge von oszillierenden oder divergierenden Energiewerten äußern. Es sind daher eine ganze Reihe von Extrapolationsverfahren bekannt⁴⁴⁻⁵³⁾, mit deren Hilfe versucht wird, auch in solchen Fällen eine konvergente Lösung zu finden. Unter Extrapolation versteht man dabei den Versuch, eine bessere Näherung der endgültigen SCF-Lösung aus den Ergebnissen einiger aufeinanderfolgender Iterationen zu berechnen. Daher können diese Verfahren auch in konvergenten Fällen dazu dienen, den SCF-Prozess zu beschleunigen.

Von den zitierten Verfahren garantiert einzig die "level-shifting"-Methode⁴⁴⁾ von SAUNDERS und HILLIER die Konvergenz. Es läßt sich zeigen, daß für eine hinreichend große Verschiebung der Eigenwerte auch sogenannte "wesentlich divergente" Fälle (wie sie zum Beispiel bei SCF-Berechnungen an Übergangsmetallcarbonylen auftreten⁵⁴⁾) zur Konvergenz gebracht werden können. Da mit diesem Verfahren jedoch eine Transformation der Fockmatrix und damit ein hoher Rechenaufwand verknüpft ist, wird es in der Praxis nur selten angewandt. Das am häufigsten verwendete Verfahren, das auch in den Programmsystemen MANYATOM und PHANTOM enthalten ist, stellt die gewichtete Mittelung sich entsprechender Dichtematrixelemente zweier aufeinanderfolgender Iterationen p und $p+1$ dar:

$$D_{lk}^{(p+2)} = \lambda \cdot D_{lk}^p + (1-\lambda) \cdot D_{lk}^{(p+1)} \quad (55)$$

In Abbildung (1) ist für das Zinkatom unter Verwendung einer nicht kontrahierten (14,9,5) Basis von insgesamt 71 Funktionen das Konvergenzverhalten des SCF-Verfahrens für verschiedene Werte des Wichtungsfaktors λ wiedergegeben. Für $\lambda = 0$ (keine Mittelung) wurde nach über 250 Iterationen keine Konvergenz erreicht. In Tabelle (3) sind die Zahl der Iterationen sowie die benötigten CPU-Zeiten der CDC Cyber 76 aufgeführt.

λ	Iterationen	SCF-CPU-Zeit (sec)
0,25	81	516,99
0,50	36	235,66
0,75	22	148,17

Tabelle (3): Iterationszahl und CPU-Zeit, atomares Zink

Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß der Wichtungsfaktor λ vorgegeben werden muß und es sich nicht im voraus sagen läßt, welcher Wert für λ zum Erfolg führen wird. Es erwies sich daher als zweckmäßig und für jene Fälle, für die das Dichtemittelungsverfahren versagte, sogar als notwendig, weitere Extrapolationsprozeduren in die beiden Programmsysteme einzubauen.

Hierfür bot sich zunächst eine in IBMOL IV⁵⁵⁾ enthaltene und auf YOSHIMINE zurückgehende Extrapolationsmethode an: Bezeichnet c_{ij}^n das j-te Element des i-ten Eigenvektors der n-ten Iteration, so wird zunächst das Verhältnis

$$R = \frac{c_{ij}^n - c_{ij}^{n-1}}{2c_{ij}^{n-1} - c_{ij}^n - c_{ij}^{n-2}} \quad (56)$$

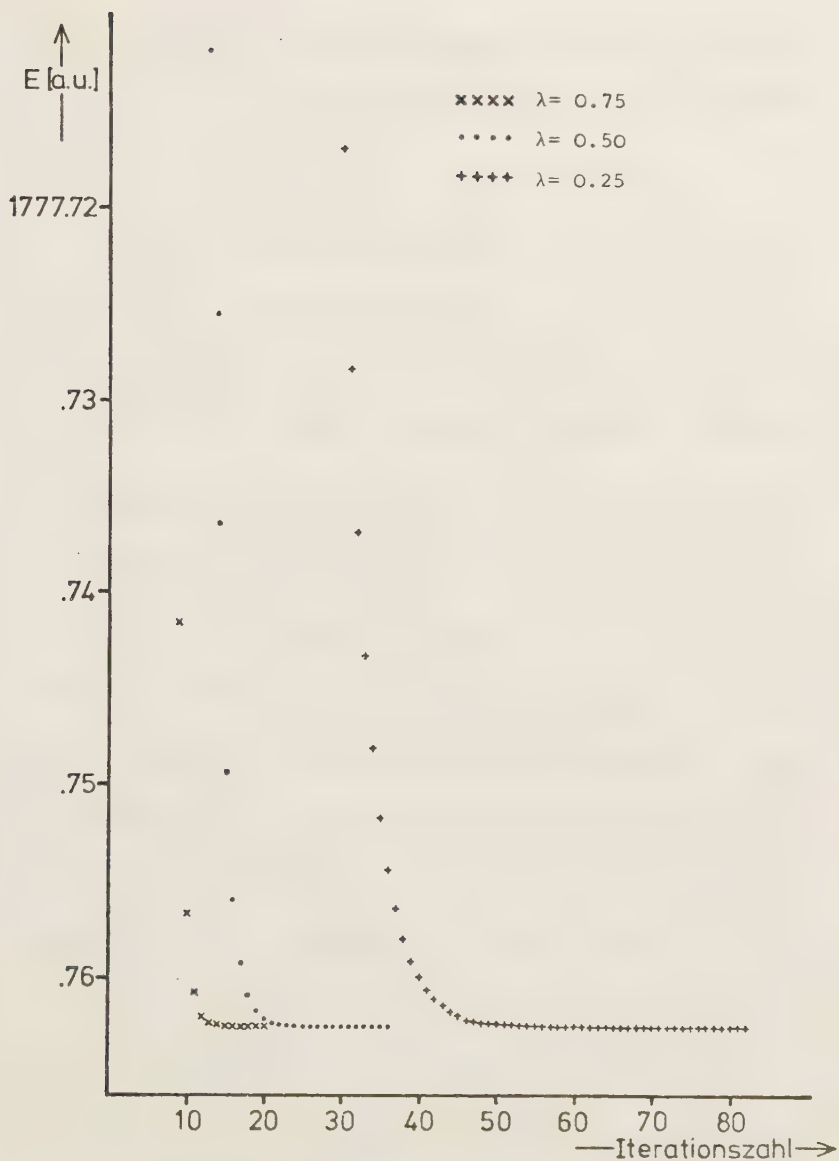


Abbildung (1): Konvergenzverhalten des SCF-Verfahrens für verschiedene Wichtungsfaktoren λ
 Beispiel: Zn-Atom, nicht kontr. (14,9,5)-Basis

gebildet. Ist $|R| \geq 2$, so findet keine Extrapolation statt, anderenfalls wird der extrapolierte Wert gemäß

$$c_{ij}^{\text{extra.}} = c_{ij}^n + R \cdot (c_{ij}^n - c_{ij}^{n-1}) \quad (57)$$

berechnet. Dabei ist zu beachten, daß sich die Phase der Vektoren während der drei Iterationsschritte nicht ändern darf. Die Phasen der Vektoren sich aufgrund der Diagonalisierung nach jedem SCF-Zyklus zufällig und müssen somit vor jeder Extrapolation aufeinander abgestimmt werden.

Als zweites Extrapolationsverfahren wurde die von WINTER und DUNNING⁴⁷⁾ beschriebene e_k -Transformation programmiert. Es handelt sich dabei um eine von SHANKS⁵⁶⁾ eingeführte und von WYNN⁵⁷⁾ erweiterte nichtlineare Folge-auf-Folge-Transformation, deren Anwendung auf iterative Prozesse auch als verallgemeinertes AITKENSches δ^2 -Verfahren bezeichnet wird. Eine Folge von Linearkombinationskoeffizienten sei in Abhängigkeit von der Iterationsstufe durch $c_o^0, c_o^1, c_o^2, \dots, c_o^m$ definiert, dann erhält man die transformierte Folge durch

$$c_{i+1}^m = c_{i-1}^{m+1} + \frac{1}{c_i^{m+1} - c_i^m} \quad (58)$$

$$0 \leq m \leq n$$

$$-1 \leq i \leq n$$

Der Index m bezieht sich auf die Iterationsstufe, der Index i auf den Grad der Extrapolation. n gibt die Gesamtzahl der Extrapolationsstufen an. Die Koeffizienten c_{-1}^m werden als

Null definiert. Die Transformationsfolgen können in Form einer Extrapolationstafel geschrieben werden, die in (59) für fünf Iterationen angegeben ist.

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & \text{Extrapolationsstufe} & \longrightarrow & & & & & \\
 & & & & & & & & \\
 \begin{array}{c} \text{Iterationstufe} \\ \downarrow \end{array} & \begin{array}{c} c_0^0 \\ c_0^1 \\ c_0^2 \\ c_0^3 \\ c_0^4 \end{array} & \begin{array}{c} c_1^0 \\ c_1^1 \\ c_1^2 \\ c_1^3 \end{array} & \begin{array}{c} c_2^0 \\ c_2^1 \\ c_2^2 \end{array} & \begin{array}{c} c_3^0 \\ c_3^1 \end{array} & \begin{array}{c} c_4^0 \end{array} & & & (59)
 \end{array}$$

Die Spalten sind neue Folgen von Werten, von denen jede schneller konvergiert als die vorausgegangene. Jede Folge wurde gemäß Gleichung (58) transformiert und ergab dadurch die darauffolgende Spalte. Der derart extrapolierte Satz von Eigenvektorelementen $\{c_4^0\}$ wird abgespeichert und als Startvektor für die nächste SCF-Iteration benutzt. Es sei daran erinnert, daß auch bei der e_k -Transformation die Phasen der Eigenvektoren vor der Extrapolation aufeinander abgestimmt werden müssen. Für beide Verfahren schließt sich eine Orthonormierung der extrapolierten Eigenvektoren an.

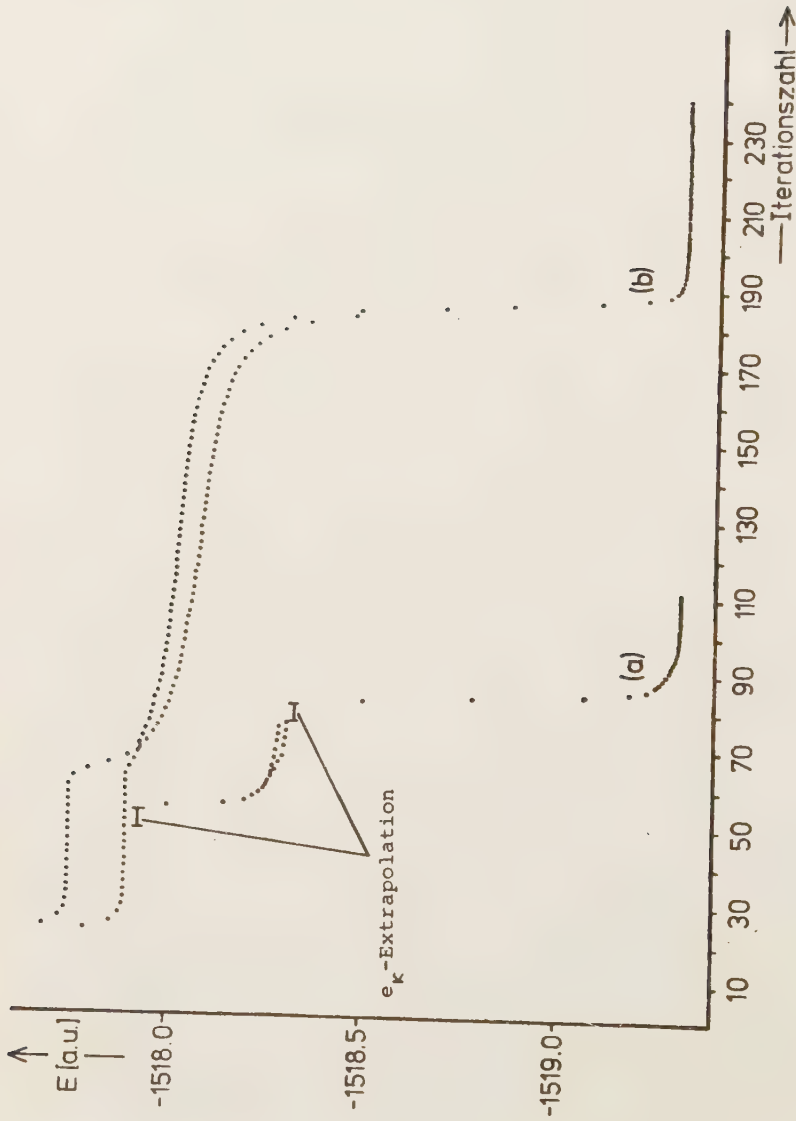


Abbildung (2): Konvergenzverhalten des SCF-Verfahrens am Beispiel des diatomaren Scandiums, nicht kontrahierte (14,9,5)-Basis
(a): mit e_k -Extrapolation, (b): ohne Extrapolation

Abbildung (2) zeigt am Beispiel des diatomaren Scandiums für eine unkontrahierte (14,9,5) Basis von 142 Funktionen die SCF-Energie in Abhängigkeit der Iterationsstufe im Falle (a) keiner Extrapolation und (b) bei Verwendung der e_{κ} -Transformation.

III. OPTIMIERUNG DER PROGRAMMSYSTEME

Die Verwendung höherer Programmiersprachen wie ALGOL 60, FORTRAN IV, BASIC, usw. ermöglicht es heute jedem Benutzer einer Datenverarbeitungsanlage, Programme kleiner bis mittlerer Größe unabhängig vom Typ des installierten Rechners und ohne Kenntnisse seiner Systemarchitektur ablaufen zu lassen. Sollen jedoch große, sehr rechenintensive Programme verarbeitet werden, muß der Benutzer auch heute noch über detaillierte Kenntnisse des Rechnersystems verfügen, will er nicht wertvolle Rechenzeit verschenken. Dieser Gewinn an Rechenzeit ist aber fast immer nur unter gleichzeitigem Verlust der Rechnerunabhängigkeit (Kompatibilität) des Programms möglich.

In Abbildung (3) ist schematisch die Systemarchitektur des Rechners CDC Cyber 76 dargestellt⁵⁸⁾. Das hervortretende Merkmal der Cyber 76 ist die große "Breite" des Systems, das die parallele Ausführung von bis zu neun verschiedenen Befehlen bei gleichzeitiger Decodierung des nächsten zuläßt. Unglücklicherweise ist dadurch aber auch die Leistungsfähigkeit des Systems stark abhängig von der Befehlsfolge und der Registerzuweisung.⁵⁹⁾ Es gilt daher, schon bei der Programmierung auf eine möglichst günstige Befehlsfolge zu achten. Dies sei am Beispiel zweier einfacher arithmetischer Operationen erläutert:

$$X = A - B/C$$

$$Y = X + D - E + F * G$$

(60)

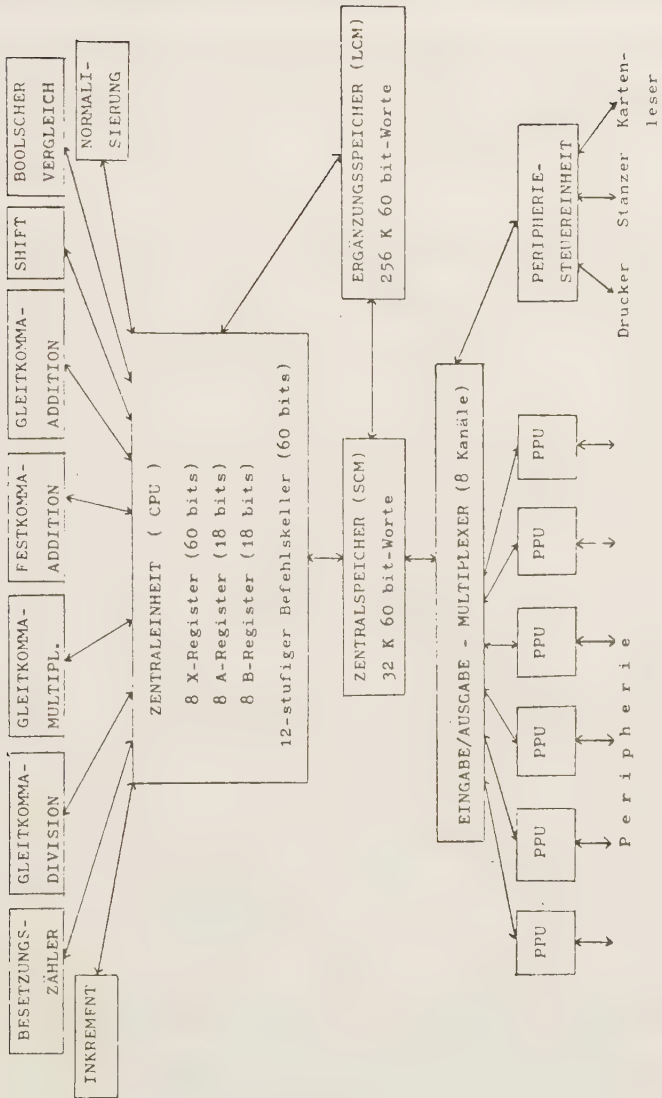


Abbildung (3): Systemarchitektur der CDC Cyber 76

Die daraus - ohne Berücksichtigung der Compileroptimierung - resultierenden Maschinenbefehle und die entsprechenden Ausführungszeiten der Cyber 76⁵⁸⁾ (in Maschinenzyklen) sind in Tabelle (4) wiedergegeben.

	Operation	Operanden	Kommentar	Ausführungszeiten
1	FETCH	R1,A		6
2	FETCH	R2,B		6
3	FETCH	R3,C		6
4	DIVIDE	R2,R3,R2	B/C	20
5	SUBTRACT	R1,R2,R6	A-B/C	4
6	STORE	R6,X	X=A-B/C	6
7	FETCH	R2,D		6
8	ADD	R6,R2,R1	X+D	4
9	FETCH	R2,E		6
10	SUBTRACT	R1,R2,R1	X+D-E	4
11	FETCH	R2,F		6
12	FETCH	R3,G		6
13	MULTIPLY	R2,R3,R2	F*G	5
14	ADD	R1,R2,R6	X+D-E+F*G	4
15	STORE	R6,Y	Y=X+D-E+F*G	6

Tabelle (4): Maschinenbefehle und Ausführungszeiten

Für eine gedachte, total sequentielle Maschine, die einen Befehl erst dann bearbeitet, wenn der vorausgegangene ab-

der Breite versteht man die Zahl der Knotenpunkte auf gleichem Niveau, unter der Tiefe die Zahl der Niveaus. Die Ausführung einer Operation - repräsentiert durch einen Knoten - hängt vom Abschluß sämtlicher Operationen auf niedrigerem Niveau ab, die mit diesem Knoten verbunden sind. Alle Operationen auf einem Niveau sind unabhängig voneinander und können daher - wenn es die Zahl der Ressourcen erlaubt - parallel ausgeführt werden. Es existiert somit eine qualitative Beziehung zwischen der Tiefe des Baums und der Ausführungszeit des entsprechenden arithmetischen Ausdrucks.

Um eine schneller ausführbare Befehlsfolge zu erlangen, empfiehlt es sich, die Ausdrücke (60) wie folgt zu formulieren:

$$\begin{aligned} X &= B/C - A \\ Y &= F * G + D - E - X \end{aligned} \quad (61)$$

Die Baumstruktur von (61) besitzt eine größere Breite als jene der Ausdrücke (60):

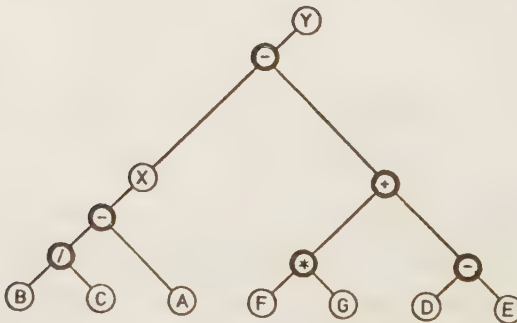


Abbildung (5): Baumstruktur für die arithmetischen Ausdrücke (61).

Die Cyber 76 führt die neuen Anweisungen (61) in 42 Maschinenzyklen aus, also mehr als doppel so schnell als die gedachte, sequentielle Maschine.

Eine weitere Möglichkeit, den Programmcode zu optimieren, bietet der Befehlskeller (instruction stack) der Zentraleinheit. Der Befehlskeller der Cyber 76 besteht aus zwölf Registern zu je 60 bits, welche die nächsten auszuführenden Operationen enthalten. Ist eine Operation ausgeführt, so wird die Information in Register (1) durch Aufrücken der nächsten Befehle gelöscht und ein neuer Befehl aus dem SCM-Speicher in Register (12) gelesen ("shift-stack" Modus). Der Befehlskeller entspricht also einem "Fenster", das durch den Programmcode wandert. Bilden die Befehle im Keller eine Schleife und liegt keine Referenz nach außen vor, so erlangt die Maschine einen besonderen Betriebszustand, der als "Schleifenmodus" bezeichnet wird. Die Rechengeschwindigkeit im Schleifenmodus ist etwa vierfach so hoch wie im normalen Betriebszustand, da kein Nachladen von Befehlen aus dem SCM-Speicher erforderlich ist. Der Programmcode läßt sich also dadurch optimieren, daß eine große Schleife in mehrere kleine Schleifen von maximal zehn Maschinenbefehlen zerlegt wird, die dann erheblich schneller ablaufen.

Eine einfache, aber ebenfalls wirkungsvolle Möglichkeit, die Ausführungszeit des Programms zu verringern, läßt sich anhand der Tabelle (4) ablesen. Von den aufgeführten Maschinenbefehlen benötigt die Gleitkommadivision die höchste Rechenzeit.

Sie ist vierfach zeitintensiver als die Gleitkommamultiplikation. Es empfiehlt sich daher, Divisionsbefehle in Multiplikationsbefehle umzuschreiben, z.B. $A=B/2.0$ in $A=0.5*B$. Entsprechendes gilt für das Potenzieren im Vergleich zur Multiplikation. $A=B**2+C**2$ wird besser als $A=B*B+C*C$ formuliert. Rechenzeit läßt sich auch bei der Adressierung der Felder einsparen, indem zweifach oder höher indizierte Felder durch einfach indizierte ersetzt werden.

Natürlich wäre es wenig sinnvoll, wollte man jeden Befehl eines Programms auf die beschriebenen Arten optimieren. Große Vorteile ergeben sich nur bei solchen Befehlen, die sehr häufig durchlaufen werden, wie bei der Integralberechnung (N^4 -Problem!) und den Matrixoperationen im SCF-Verfahren, sowie bei den Eingabe/Ausgabe-Operationen.

Da bis August 1976 nur das Programmsystem MANYATOM (siehe Kurzdokumentation in ANHANG III) vorlag, wurde dieses entsprechend den hier aufgeführten Möglichkeiten optimiert. Dadurch ergab sich eine Reduktion der Laufzeit um etwa zehn Prozent. Ab August 1976 wurde dann das bereits von seinen Autoren in noch höherem Maße optimierte Programmsystem PHANTOM benutzt. Von Februar 1977 an wurde für die Matrixmanipulationen das Control Data-Softwarepaket STACKLIB⁶²⁾ benutzt, was eine weitere Rechenzeiterparnis von etwa zehn Prozent einbrachte.

IV. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

IV.1. Wahl der Basis

Die Wahl einer geeigneten Basis ist von ausschlaggebender Bedeutung. Leider stehen für die schweren Atome einer großen Anzahl an Slater-Basissätzen nur wenige Basissätze von Gauß-Orbitalen gegenüber. Für die Atome der Übergangsmetalle sind in der Literatur nur drei primitive Gauß-Basissätze unterschiedlicher Größe und Qualität bekannt: eine (12,6,4) Basis von ROOS, VEILLARD und VINOT⁶³⁾, eine (15,8,5) Basis von BASCH, HORNBACK und MOSKOWITZ⁶⁴⁾ sowie ein (14,9+2,5)*) Basissatz von WACTERS⁶⁵⁾.

Diese drei Basissätze wurden für die Grundzustände der Atome Scandium (²D), Mangan (⁶S) und Zink (¹S) miteinander verglichen. Um einen Vergleich der atomaren SCF-Ergebnisse mit denjenigen der homonuklearen Dimere zu ermöglichen, wurden die Atome mit offener Schale mit Hilfe des RHF-OCBSE-Verfahrens (restricted Hartree-Fock/orthogonality constrained basis set expansion)³¹⁾ berechnet, obwohl für offene, atomare Schalen meist die UHF-Methode zur Anwendung kommt. In den Tabellen (5) bis (7) sind die Gesamtenergien sowie die Virialquotienten für die verschiedenen Basissätze in Abhängigkeit vom Kontraktionsgrad wiedergegeben. Den Tabellen können ferner die Literatur-

*) Die Notation (14,9+2,5) bedeutet, daß zusätzlich zur (14,9,5) Standardbasis zwei Polarisationsfunktionen für das 4p-Orbital angegeben sind.

werte für Slater-Basisätze von minimaler⁶⁶⁾, double-zeta⁶⁷⁾ und Hartree-Fock⁶⁸⁾ Güte entnommen werden.

Minimale Basisätze

Vergleicht man die Basisätze in maximaler Kontraktion, so zeigt sich, daß die Basis von BASCH et al. stets die niedrigste Gesamtenergie liefert, sowie das Virialtheorem am besten erfüllt. Sie übertrifft sogar bei weitem die Werte einer minimalen Basis vom Slatertyp. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß die Basis von BASCH et al. durch Optimierung der Orbital-exponenten und der Kontraktionskoeffizienten für den minimalen Funktionensatz gefunden wurde, während die beiden anderen Basisätze durch freie Variation dieser Parameter in der nicht kontrahierten Form gebildet wurden.

Double-zeta Basisätze

Für die Relaxation der Basis auf double-zeta Größe wurden verschiedene Kontraktionsschemata geprüft. In den Tabellen (5)-(7) sind daher unter "double-zeta" mehrere Werte eingetragen, die verschiedenen Kontraktionsvektoren entsprechen. Vergleicht man die Gesamtenergien und die zugehörigen Kontraktionsvektoren einer Basis für die berechneten atomaren Grundzustände untereinander, so zeigt sich, daß nicht ein Kontraktionsschema für die ganze Übergangsreihe das jeweils energetisch günstigste sein muß, sondern daß ein Wechsel zwischen verschiedenen Kontraktionsvektoren stattfinden kann. Wie man anhand der Tabellen (5)-(7) sieht, ist für die Basis von WACHTERS eine Kon-

Vergleich der Basissätze

Scandium-Atom (²D)

Basisgröße	WACHERS			BASCH et al.			VEILLARD et al.		
	E(au)	-V/T	Kontr.	E(au)	-V/T	Kontr.	E(au)	-V/T	Kontr.
minimal	-758.409473	1.958639	A	-758.917126	2.000539	B	-758.130108	1.956099	C
double-zeta	-759.701133	1.999573	D	-759.522486	2.000285	F	-759.475963	1.998509	H
	-759.705453	1.999814	E	-758.930387	2.006230	G			
double-zeta + Pol.-Fktn.	-759.706960	1.999877	I	-----	-----	-	-----	-----	-
keine Kontr.	-759.723021	1.999983		-759.575042	2.000670	K	-759.557887	1.999413	
				-759.573905	2.000693	L			
keine Kontr. + Pol.-Fktn.	-759.723971	1.999991		-----	-----	-	-----	-----	-

minimal STO: -758.40415
double-zeta STO: -759.71973
Hartree-Fock STO: -759.73565

Tabelle (5)

Vergleich der Basissätze

Mangan-Atom (⁶S)

WACHERS

Basisgröße	E(au)	-V/T	Kontr.	E(au)	-V/T	Kontr.	E(au)	-V/T	Kontr.	VEILLARD et al.
minimal	-1147.963498	1.962398	A	-1148.625268	1.998881	B	-1147.401932	1.957420	C	

double-zeta

	-1149.782868	1.999758	D	-1149.573777	2.001066	F				
	-1149.787408	2.000414	E	-1148.639765	2.007755	G	-1149.443878	1.998878	H	

double-zeta
+ Pol.-Fktn.

	-1149.788492	2.000468	I	-----	-----	-	-----	-----	-	
--	--------------	----------	---	-------	-------	---	-------	-------	---	--

keine Kontr.

	-1149.832317	2.000063		-1149.649218	2.001371	K				
				-1149.647311	2.001389	L	-1149.553081	1.999551		

keine Kontr.
+ Pol.-Fktn.

	-1149.833197	2.000031		-----	-----	-	-----	-----	-	
--	--------------	----------	--	-------	-------	---	-------	-------	---	--

minimal STO:

-1147.1067

double-zeta STO:

-1149.8006

Hartree-Fock STO:

-1149.8651

Tabelle (6)

Vergleich der Basissätze

Zink-Atom (¹S) 

Basisgröße	WACHERS			VEILLARD et al.		
	E (au)	-V/T	Kontr.	E (au)	-V/T	Kontr.
minimal	-1775.033566	1.966257	A	-1773.933803	1.957854	C
double-zeta	-1777.648696	2.001029	E	-1777.098352	1.998508	H
	-1777.659630	2.000998	D			
double-zeta + Pol.-Fktn.	-1777.660439	1.999867	J	-----	-----	-
keine Kontr.	-1777.762460	1.999967		-1777.241053	1.999103	
keine Kontr. + Pol.-Fktn.	-1777.763120	1.999975		-----	-----	-

minimal STO: -1771.1509
double-zeta STO: -1777.6602
Hartree-Fock STO: -1777.8470

Tabelle (7)

Vergleich der Basissätze und Kontraktionsschemata

Bezeichnung	Kontraktionsvektor
A	(8222/63/5)
B	(6333/53/5)
C	(6222/42/4)
D	(62111111/5112/32)
E	(62111111/3312/32)
F	(31211123/2212/41) nach vorherigem Entfernen der primitiven s_9 - und p_5 -Funktionen
G	(62111111/3211/41) siehe F
H	(42111111/3111/31)
I	(62111111/331211/32)
J	(62111111/511211/32)
K	(11111...../111..../11....) einschließlich s_9 und p_5
L	(11111...../111..../11....) ohne s_9 und p_5

Legende zu den Tabellen (5)-(7)

*) Für atomares Zink wird von BASCH et al. keine Basis angegeben.

traktion der Form (62111111/3312/32) zu Beginn und bis zur Mitte der Übergangsreihe energetisch günstiger als (62111111/5112/32), während am Ende der Übergangsreihe der letztgenannte Vektor die tieferliegende Energie ergibt. Dieser Effekt läßt sich auf die zweite DUNNINGsche Regel zurückführen.

Die Basis von BASCH et al. nimmt auch in der double-zeta Kontraktion eine Sonderstellung ein. Während sie für maximale Kontraktion die besten Werte liefert, ist sie nach der Relaxation auf double-zeta Größe nur unbedeutend besser als die wesentlich kleinere Basis von VEILLARD et al., aber deutlich schlechter als jene von WACHERS. Die von den Autoren angegebene Kontraktion (31211123/2212/41) widerspricht der ersten von DUNNING angegebenen Regel: Die Valenzorbitale sind zu stark kontrahiert. Diese "Überkontraktion" der Basis im Valenzbereich wirkt sich auf die atomare Gesamtenergie nur geringfügig aus, jedoch ist eine solche Basis nicht flexibel genug, die bei einer molekularen Bindung erfolgende Umverteilung der Elektronendichte richtig zu beschreiben. Die Kontraktion G, welche die DUNNINGschen Regeln beachtet, liefert jedoch für das atomare Problem eine erheblich schlechtere Gesamtenergie, eine Folge davon, daß Orbitalexponenten und -koeffizienten hinsichtlich der voll kontrahierten Basis optimiert wurden. In beiden Kontraktionen (F und G) wurden nach der Relaxation der Basis die gedoppelten Exponenten (die neunte s- und die fünfte p-Funktion) entfernt, da ihre Überlappungsintegrale mit den benachbarten primitiven Gaußfunktionen größer als 0.95 waren.

Keine Kontraktion

Werden in den atomaren SCF-Rechnungen alle Orbitalkoeffizienten variiert - liegt also keine Kontraktion der Basis vor - so zeigt sich die Basis von WACHERS den anderen Basissätzen deutlich überlegen, was aufgrund ihrer Größe auch zu erwarten war. Erstaunlich ist jedoch, daß die für maximale Kontraktion optimierte Basis von BASCH et al. tieferliegende Gesamtenergien liefert als jene von VEILLARD et al., was nur mit einer schlechten Optimierung der letztgenannten Basis erklärt werden kann.

Einschluß von Polarisationsfunktionen

Da einzig von WACHERS Polarisationsfunktionen angegeben werden, ist eine Diskussion der Ergebnisse nur innerhalb dieses Basissatzes möglich. Wie man anhand der Tabellen (5)-(7) sieht, hat die Erweiterung des Basissatzes um zwei diffuse Funktionen kaum Einfluß auf die atomaren Gesamtenergien und die Virialquotienten. Sie sind jedoch von großer Wichtigkeit für eine richtige Wiedergabe der Elektronenverteilung im Molekül.

Die drei Basissätze wurden ferner bei maximaler Kontraktion am Beispiel des diatomaren Scandiums verglichen. Die Gesamtenergien und der Quotient $-V/T$ sind zusammen mit dem Virial $(2E+r\partial E/\partial r)/(E+r\partial E/\partial r)$ in Tabelle (8) in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand r wiedergegeben. Für den Gleichgewichtsabstand sowie für einen unendlichen Abstand (Dissoziation)

Basis: WACHTERS, minimaler Funktionensatz

r (A)	E (a.u.)	-V/T	Virial
2.1	-1516.506904	1.957675	2.000268
2.3	.579953	1.957879	2.000160
2.5	.619921	1.958032	2.000082
2.7	.638622	1.958128	2.000028
2.9	.644472	1.958179	1.999993
3.1	.643080	1.958200	1.999972
3.3	.637975	1.958206	1.999961
3.5	.631241	1.958205	1.999956
3.7	.623991	1.958203	1.999953
3.9	.616751	1.958202	1.999952

Basis: BASCH et al., minimaler Funktionensatz

r (A)	E (a.u.)	-V/T	Virial
2.1	-1517.534321	1.999473	2.000308
2.3	.598831	1.999717	2.000179
2.5	.637048	1.999880	2.000096
2.7	.655175	1.999973	2.000041
2.9	.661596	2.000019	2.000005
3.1	.661480	2.000035	1.999984
3.3	.657758	2.000035	1.999970
3.5	.652066	2.000028	1.999961
3.7	.645383	2.000020	1.999954
3.9	.638352	2.000013	1.999952

Basis: VEILLARD et al., minimaler Funktionensatz

r(A)	E(a.u.)	-V/T	Virial
2.1	-1515.952031	1.955211	2.000268
2.3	-1516.025149	1.955414	2.000165
2.5	.066326	1.955567	2.000085
2.7	.085733	1.955659	2.000025
2.9	.091079	1.955700	1.999987
3.1	.088553	1.955710	1.999967
3.3	.082416	1.955706	1.999957
3.5	.075006	1.955701	1.999953
3.7	.067344	1.955697	1.999951
3.9	.059815	1.955696	1.999951

Tabelle (8): Vergleich der Basissätze am Beispiel
des Scandiumdimers, Gesamtenergien
und Virialquotienten

ist das Virial identisch 2.0, da dort die Steigung des Potentials verschwindet. Abbildung (6) stellt die Gesamtenergie als Funktion von r für die drei Basissätze dar. Die Kurven sind relativ zur Dissoziationsgrenze gezeichnet. Wie man der Abbildung entnehmen kann, verlaufen die drei Potentialkurven für interatomare Abstände kleiner 2.4 Å völlig identisch. Dies gilt annähernd auch für Bindungslängen größer als 3.6 Å. Um den Gleichgewichtsabstand herum, das heißt in der Region 2.4 bis 3.4 Å, unterscheiden sich die Potentialkurven in ihrem Verlauf. Die mit der Basis von BASCH et al. berechnete Kurve ist breiter und besitzt ein Minimum bei einem größeren interatomaren Abstand als jene, die mit der Basis von VEILLARD et al. berechnet wurde. Die Potentialkurve, die sich für die Basis von WACTHERS ergibt, liegt zwischen den Werten der beiden anderen Kurven. Dies zeigt sich auch in Tabelle (9), in der die Moleküldaten - berechnet mit den drei minimalen Basissätzen - wiedergegeben sind. Mit der Basis von BASCH et al. erhält man

Basis	r_e (Å)	E (a.u.)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$
WACTHERS	2.94	-1516.644815	220	0.971
VEILLARD et al.	2.91	-1516.091205	250	1.259
BASCH et al.	2.99	-1517.662133	200	0.599

Tabelle (9): Vergleich der Basissätze am Beispiel des Scandiumdimers

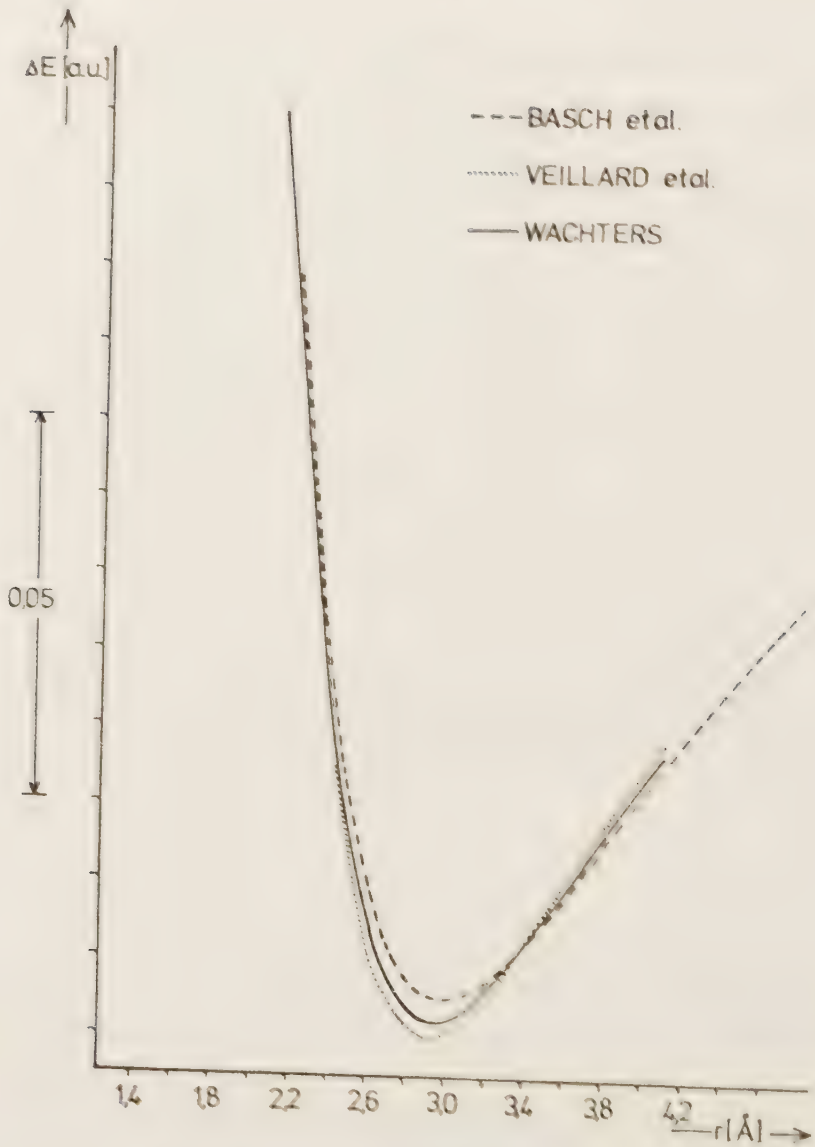


Abbildung (c): Vergleich der Basissätze am Beispiel des Scandiumdimers

einen um fast 0.1 Å größeren Gleichgewichtsabstand sowie eine um 50 cm^{-1} kleinere Schwingungskonstante ω_e als mit der Basis von VEILLARD et al.

Aus dem Vergleich der atomaren und molekularen Rechnungen kann man folgenden Schluß ziehen: Für Rechnungen mit einem minimalen Funktionensatz ist der Basis von BASCH et al. der Vorzug zu geben. Die Basis von VEILLARD et al. ist erheblich schlechter als die beiden anderen Basissätze und müßte um zwei bis drei Valenzfunktionen erweitert werden. Da es sinnvoll erschien, sämtliche Rechnungen von unterschiedlicher Güte, das heißt minimale Basis, double-zeta Basis, etc., mit einem Basissatz durchzuführen, wurde die Basis von WACHERS gewählt.

IV.2. Bestimmung der molekularen Daten

Seit 1960 wuchs die Zahl der experimentellen Untersuchungen an homonuklearen, zweiatomigen Übergangsmetallen rasch an⁶⁹⁻⁸⁴⁾. Dabei differieren die aus voneinander unabhängigen Messungen für ein und dasselbe Molekül erhaltenen Daten zum Teil recht stark, da unterschiedliche Annahmen über den elektronischen Grundzustand gemacht wurden. Diese Tatsache erklärt sich aus der Ungenauigkeit der verwendeten Meßmethoden, insbesondere der Massenspektroskopie, die häufig mehrere Deutungen hinsichtlich der Multiplizität des Grundterms des untersuchten Moleküls zuläßt. Man versuchte daher schon früh, mit Hilfe quantenchemischer Verfahren, Aussagen über die elektronische Struktur dieser Moleküle zu gewinnen. Es wurde eine Reihe von theoretischen Untersuchungen⁸⁵⁻⁹⁵⁾ an homonuklearen Übergangsmetall-dimeren publiziert, die in ihrer Mehrheit jedoch zeigten, daß semiempirische Rechnungen von einzelnen Molekülen keine verlässlichen Aussagen liefern können. Bei einem Teil der semiempirischen Rechnungen wurde intuitiv eine bestimmte Grundzustandskonfiguration angenommen und anschließend die Parameter so gewählt, daß die mit dieser Konfiguration berechneten Moleküldaten möglichst gut mit dem Experiment übereinstimmten. Dies ist aber bei hinreichend extremer Wahl der Parameter für fast jede Konfiguration möglich. Sinnvoller erscheinen dagegen jene Rechnungen^{85,86)}, die für eine Reihe von homonuklearen Übergangsmetallen mittels eines quantenchemischen Verfahrens und eines einheitlichen Satzes von Parametern durchgeführt wurden.

Bislang sind nur zwei nichtempirische Rechnungen bekannt: eine des diatomaren Mangans⁸⁷⁾ mittels der Hartree-Fock LCAO-MO-Methode unter Benutzung einer minimalen Basis von Slater-orbitalen sowie eine LCAO-MO Valenz-CI-Rechnung von diatomarem Zink⁹⁵⁾ mit einer minimalen Basis von Gaußfunktionen unter Einschluß von drei Polarisationsfunktionen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Potentialkurven und Molekülkonstanten für verschiedene, abgeschlossene Schalen der homonuklearen Übergangsmetalldimere mittels der RHF-LCAO-MO Methode berechnet.

Bestimmung der energetisch tiefsten Konfiguration mit abgeschlossener Schale

Sieht man von jenen wenigen Fällen ab, bei denen sich die SCF-Lösung in einem Nebenminimum verfängt, so konvergiert das Hartree-Fock-Verfahren in der Regel zum energetisch niedrigsten Zustand. Voraussetzung dafür ist, daß die Fockmatrix nicht symmetriegeblockt verliert, da anderenfalls eine Angabe der Orbitalbesetzungszahlen für jeden Symmetrieblock vonnöten ist, was einer Vorgabe der Konfiguration entspräche.

Liegen jedoch mehrere Energieterme sehr nahe beieinander, so treten häufig Oszillationen der SCF-Energie auf und es besteht die Möglichkeit, daß das Hartree-Fock-Verfahren nicht zum energetisch niedrigsten Zustand konvergiert, sondern ei-

nen der geringfügig höherliegenden Zustände erreicht. Ob dieser Fall eintritt und zu welchem der Zustände der SCF-Prozess dann konvergiert, hängt von den gewählten Startvektoren ab. Im allgemeinen sind für die erste der durchzuführenden SCF-Rechnungen keine guten Startvektoren bekannt. Sie werden dann als Eigenvektoren des Eielektronenanteils der Fockmatrix angenommen. Sind die Startvektoren auf diese Weise bestimmt worden, so kann es geschehen, daß für einen gegebenen interatomaren Abstand das Hartree-Fock-Verfahren zu einer bestimmten Konfiguration konvergiert, während sich bereits nach einer kleinen Änderung des Abstandes eine andere Konfiguration ergibt.

Im Falle der diatomaren Übergangsmetalle liegen die niedrigen Elektronenterme oft sehr dicht beieinander. Kupfer und Zink bilden dabei eine Ausnahme, da sie über abgeschlossene d-Schalen verfügen. Bei den anderen Übergangsmetallen, insbesondere in der Mitte der Übergangsreihe, resultiert jedoch eine große Zahl von Termen aus der offenen Elektronenstruktur. Zur Bestimmung der energetisch tiefsten, geschlossenen Schale wurde daher folgender Weg eingeschlagen: Zunächst wurde eine Reihe von SCF-Rechnungen mit einem minimalen Basissatz ohne Symmetrieblockung der Fockmatrix über einen weiten Bereich des interatomaren Abstands (meist 1.3 Å bis 4.1 Å) ausgeführt. Dabei konvergierte das Hartree-Fock-Verfahren zum Teil für verschiedene Abstände zu unterschiedlichen Konfigurationen. Anschließend wurden diese SCF-Rechnungen erneut mit minimaler Basis aber

in symmetrieeigeblockter Form wiederholt, wobei die jeweilige Konfiguration über die Orbitalbesetzungszahlen der einzelnen Blöcke vorgegeben wurde. Die Potentialkurven wurden punktwweise berechnet; die SCF-Molekülorbitale eines Punktes dienten dabei als Startvektoren für die benachbarten Punkte. Der so gefundene, energetisch tiefste Zustand mit geschlossener Schale wurde für mehrere Übergangsmetalle noch mit Basissätzen von double-zeta und höherer Qualität berechnet.

Bestimmung von Gleichgewichtsabständen und Schwingungskonstanten

Der Gleichgewichtsabstand r_e , die Schwingungskonstante ω_e sowie die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ wurden mittels zweier, voneinander unabhängiger Verfahren bestimmt: Die erste Methode stellt eine Anpassung eines Polynoms vierter Ordnung an die berechneten Potentialkurven mit Hilfe des Programms VIBROT⁹⁶⁾ dar. Da ein Polynom vierter Ordnung durch Vorgabe von fünf Konstanten definiert ist, verlangt das Programm VIBROT fünf Punkte der Potentialkurve als Eingabe. Im zweiten Verfahren wurde wie folgt vorgegangen: Mit Hilfe einer quadratischen Interpolation wurde zunächst der Gleichgewichtsabstand grob bestimmt. Anschließend wurde ein Morsepotential der Form

$$E(r) = D_e \cdot [1 - \exp(-\beta \cdot (r - r_e))]^2 \quad (62)$$

$$\text{mit} \quad \beta = \left(\frac{2\pi^2 c M}{D_e h} \right)^{1/2} \cdot \omega_e \quad (63)$$

$$\beta = 1.2177 \cdot 10^7 \cdot \omega_e \cdot \sqrt{\frac{M_A}{D_e}} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (64)$$

und der Anharmonizität

$$\omega_e x_e = \frac{h}{8\pi^2 c M} \cdot \beta^2 \quad (65)$$

durch Variation von r_e und ω_e an die berechnete Potentialkurve angeschmiegt. In den Formeln (62)-(65) bedeutet M die reduzierte Masse in Gramm, M_A die reduzierte Masse in Atommasseinheiten, ω_e die Schwingungskonstante und D_e die Dissoziationsenergie gemessen in cm^{-1} . Die Dissoziationsenergie wurde als Differenz zwischen dem durch quadratische Interpolation gefundenen Minimum und der Energie der Atome bei einem Abstand von 10000 Å angesetzt. Sie wurde während des Anschmiegens nicht variiert, da ihr Einfluß auf den Verlauf des Morsepotentials viel geringer ist als der von ω_e und r_e . Das Anschmiegen der Morsekurve wurde für drei und anschließend für fünf Punkte der Potentialkurve durchgeführt.

In beiden Verfahren wurde die Anpassung innerhalb der annähernd harmonischen Region von $r_e \pm 0.4$ Å vorgenommen, da in diesem Bereich die RHF-Näherung die Bindungsverhältnisse gut beschreibt. Für interatomare Abstände größer $r_e + 1.0$ Å wird die RHF-Lösung sehr rasch schlechter, da sie bekanntlich nicht

zu den Grundzuständen der Atome konvergiert und damit eine zu große Dissoziationsenergie liefert.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, differieren die mit den beiden Verfahren erhaltenen Daten nur geringfügig: Die Abweichung zwischen den berechneten Gleichgewichtsabständen betrug weniger als 0.1 Å, zwischen den Schwingungskonstanten ergab sich eine maximale Differenz von 30 cm^{-1} . Keine oder nur geringe Übereinstimmung konnte bei stark anharmonischen Potentialen festgestellt werden, es wurde dann den mit dem Programm VIBROT erhaltenen Werten der Vorzug gegeben, da in diesem Programm eine große Zahl von Parametern variiert wurde.

Ionisierungspotentiale

Das erste Ionisierungspotential wurde gemäß dem Theorem von KOOPMANS⁹⁷⁾ gleich der negativen Energie des höchsten besetzten Orbitals gesetzt. In dieser Näherung wird die Reorganisation der Orbitale nach der Ionisierung vernachlässigt, das heißt die Orbitale des einfach positiven Ions werden als identisch mit den SCF-Orbitalen des neutralen Moleküls angenommen.

Vergleich der semiempirischen, nichtempirischen und experimentellen Daten

Um einen Vergleich der in dieser Arbeit berechneten, nichtempirischen molekularen Konstanten mit den entsprechenden semiempirischen und experimentellen Werten zu ermöglichen,

muß zunächst die Verlässlichkeit der nach den einzelnen Verfahren bestimmten Daten diskutiert werden.

Der überwiegende Teil der experimentellen Werte wurde aus massenspektroskopischen Untersuchungen des Monomer/Dimer-Verhältnisses für verschiedene Temperaturen gewonnen. Aufgrund des dritten thermodynamischen Hauptsatzes läßt sich folgende Formel für die Dissoziationsenergie des Dimers bezogen auf 0°K in Abhängigkeit der gemessenen Monomer- und Dimer-Ionenströme ableiten (sog. "Absolute Entropie-Methode"):

$$D_{\text{O}}^{\text{O}} = -RT \cdot \ln[\sigma \gamma I(X)/I(XX)] \cdot p(X) - T\Delta[(F^{\text{O}} - H_{\text{O}}^{\text{O}})/T] \quad (66)$$

darin bedeuten:

$I(X)$	Ionenstrom des Monomers X
$I(XX)$	Ionenstrom des Dimers XX
$\sigma = \sigma'(XX)/\sigma'(X)$	das Verhältnis der Ionisationsquerschnitte
$\gamma = \gamma(XX)/\gamma(X)$	das Verhältnis der Empfindlichkeiten des Sekundärelektronenvervielfachers
$p(X)$	der Partialdruck des Monomers X
$(F^{\text{O}} - H_{\text{O}}^{\text{O}})/T$	die Freie Energie-Funktion

Mit Hilfe der statistischen Mechanik läßt sich der Freie Energie-Anteil in der Näherung des harmonischen Oszillators als Funktion der molekularen Konstanten r_e und ω_e sowie der Multi-

plizitäten der elektronischen Grundterme von Monomer und Dimer schreiben. Die Dissoziationsenergie läßt sich dann wie folgt bestimmen:

$$D_O^O = -RT \ln [\sigma \gamma I(X) / I(XX)] \cdot p(X) - RT \ln \left[1.496 \cdot 10^{-3} \frac{r_e V(\omega, T)}{T^{3/2} \cdot M^{1/2}} \frac{g(XX)}{g^2(X)} \right] \quad (67)$$

es bedeuten:

R	Gaskonstante (kcal/Mol·Grad)
T	absolute Temperatur in der Verdampferzelle
r_e	interatomarer Abstand des Dimers
$V(\omega, T) = [1 - \exp(-h\omega c/kT)]^{-1}$	Schwingungszustandssumme des Dimers
ω	Schwingungskonstante (cm^{-1})
M	Atommasse des Monomers
$g(XX), g(X)$	Elektronenzustandssumme des Dimers, bzw. Monomers

War nun die Dissoziationsenergie bereits aus anderen experimentellen Bestimmungen bekannt, so wurde unter Vorgabe der Multiplizität des Dimer-Grundterms die Konstanten ω_e und r_e so lange variiert, bis sich eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert ergab. Da die Dissoziationsenergie jedoch für die Mehrzahl der Übergangsmetalldimere noch unbekannt war, mußten Gleichgewichtsabstand und Schwingungskonstante mit Hilfe empirischer Näherungsformeln abgeschätzt werden. Als Gleichgewichtsabstand diente dabei entweder die Summe

der PAULINGschen kovalenten Einfachbindungsradien⁹⁸⁾ oder der um 10-20% erniedrigte kristallographische Abstand im Festkörper. Für die Abschätzung der Schwingungskonstante stehen mehrere Näherungsformeln zur Verfügung: Die BADGERSche Regel⁹⁹⁾

$$k_e \cdot (r_e - d_{ij})^3 = 1.86 \cdot 10^5 \quad (68)$$

verknüpft die Kraftkonstante k_e mit dem Gleichgewichtsabstand. Der in Formel (68) auftretende Parameter d_{ij} ist nur von der Stellung des Elements im Periodensystem abhängig. Die von MECKE¹⁰⁰⁾ angegebene Beziehung

$$\omega_e \cdot r_e^3 = 3000 \quad (69)$$

dient ebenso wie die BADGERSche Regel der Bestimmung von ω_e für einen vorgegebenen Gleichgewichtsabstand.

Häufig wird jedoch die Schwingungskonstante unabhängig vom interatomaren Abstand aus der DEBYE-Temperatur des Festkörpers ermittelt: Die in der DEBYEschen Theorie der Festkörper auftretende charakteristische Temperatur θ_D läßt sich experimentell aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_v bestimmen. Sie ist mit der Grenzfrequenz $\nu_{\max}$ gemäß

$$h \cdot \nu_{\max} = k \cdot \theta_D \quad (70)$$

verknüpft. Der Vergleich von experimentell bekannten Schwingungskonstanten symmetrischer Moleküle mit der DEBYE-Frequenz der entsprechenden Festkörper zeigt, daß beide Frequenzen in

Beziehung gesetzt werden können. Es gilt näherungsweise:

$$\omega_e \cong 1.25 \cdot \nu_{\max} \quad (71)$$

Die mittels der obigen Methoden bestimmten Werte für r_e und ω_e differieren bis zu 30% voneinander.⁷⁶⁾

Für die Berechnung der Dissoziationsenergie aus massenspektroskopischen Daten mußte ferner eine Annahme über den Grundzustand des Dimers gemacht werden. In älteren Arbeiten bestimmte man die Multiplizität derart, daß sich eine maximale Dissoziationsenergie ergab, während in neuerer Zeit ein gewichtetes Mittel der Multiplizitäten der aus maximaler und minimaler Spinpaarung resultierenden Zustände angenommen wird. Die Ungenauigkeit der abgeschätzten Molekülkonstanten sowie der Elektronenzustandssumme des Dimers ergeben einen Fehler der Dissoziationsenergie von etwa ± 3 kcal/Mol⁷⁶⁾.

Für diatomares Zink liegen keine massenspektroskopischen Untersuchungen vor. Die molekularen Daten des Zinkdimers wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Zinkdampf ermittelt⁸⁴⁾. Die Autoren geben die Ungenauigkeit des derart bestimmten Gleichgewichtsabstandes mit ± 0.08 Å an.

Für das Absorptionsspektrum des Kupferdimers wurde eine Rotationsschwingungsanalyse⁷⁷⁾ durchgeführt. Diese Bestimmung der Molekülkosten ist die exakteste aller an Übergangsmetallclimern durchgeführten experimentellen Untersuchungen. So beträgt der

Fehler der ermittelten Bindungslänge maximal ± 0.002 Å, die Schwingungskonstante und die Dissoziationsenergie sind auf $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 0.1 eV genau.

Über die Genauigkeit der in den verschiedenen semiempirischen Approximationen erhaltenen Moleküldaten läßt sich nur wenig sagen, da diese sehr stark von der Wahl der verwendeten Parameter abhängen. CLARKE et al.⁹²⁾ konnten jedoch am Beispiel des diatomaren Kupfers zeigen, daß die EHMO-Methode plausible Molekülkonstanten liefert, falls ein hinreichend ausgetesteter Satz von VOIPs (Ionisierungspotentiale der Valenzorbitale) existiert und ferner die Nichtdiagonalelemente mittels der CUSACHSSchen Näherung berechnet werden. In diesem Fall erweist sich das EHMO-Verfahren sogar der CNDO/2-Methode überlegen⁹¹⁾. Ein schwerwiegender Nachteil der EHMO-Näherung ist die Begrenzung des Basissatzes auf 3p,3d,4s oder 3d,4s, 4p-Orbitale, da ansonsten die Orthogonalität der Orbitale nicht gegeben ist.

Für nichtempirische Daten ist nur dann eine Übereinstimmung mit dem Experiment zu erwarten, falls sie hinreichend nahe der Hartree-Fock-Grenze sind, das heißt mit Basissätzen von mindestens double-zeta oder höherer Qualität bestimmt wurden. Für Nahe-Hartree-Fock-Werte gilt erfahrungsgemäß²⁵⁾: Gleichgewichtsabstände werden in der RHF-Näherung auf 0.1 Å, Schwingungskonstanten auf 10-20% genau vorhergesagt. Eine geringe Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen die Anharmonizitätskonstanten; für sie beträgt die Abweichung 50% oder mehr.

IV.2.1. Diatomares Scandium

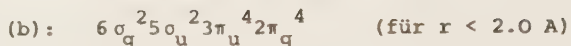
Das Scandiumdimer konnte erstmals 1964 im Metalldampf oberhalb 2000°K massenspektroskopisch nachgewiesen werden⁶⁹⁾. Die Dissoziationsenergie wurde mittels der "Absoluten Entropie-Methode" bestimmt, die Schwingungskonstante ($\omega_e=230\text{ cm}^{-1}$) und der Gleichgewichtsabstand ($r_e=2.70\text{ \AA}$) konnten hingegen nur aus den bereits bekannten Werten analoger, homonuklearer Moleküle empirisch abgeschätzt werden. Diese Abschätzung der molekularen Daten erfolgte unter der Annahme, daß diatomares Scandium einen $1\Sigma_g^+$ -Grundterm besitzt, da sich für dessen Multiplizität und Entartung eine maximale Dissoziationsenergie ergab.

Diatomares Scandium wurde bislang nur von CLARKE et al.⁸⁵⁾ im Rahmen einer semiempirischen Studie theoretisch behandelt. Die dieser Extended Hückel-Rechnung zugrundegelegte Konfiguration wurde mit $[]\sigma_{4s}^2\pi_{3d}^4$ (entsprechend: $6\sigma_g^25\sigma_u^23\pi_u^42\pi_g^4$) angegeben. Die verwendete Basis umfaßte $3p, 3d$ und $4s$ -Funktionen, wobei das $4s$ -Niveau 1.2 eV energetisch tiefer als die $3d$ -Schale angenommen werden mußte, um eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten zu erlangen.

Das closed-shell RHF-Verfahren ohne Vorgabe von Symmetrieorbitalen konvergiert für interatomare Abstände größer $2.2\text{ \AA}$ zur Konfiguration

$$(a): \quad 7\sigma_g^26\sigma_u^22\pi_u^42\pi_g^4 \quad (\text{für } r > 2.2\text{ \AA})$$

während für kleinere Abstände die Konfiguration



erreicht wird. Anschließend wurden die Rechnungen mit minimalen Basissätzen in symmetrieeingeblockter Form wiederholt. Dabei ergab sich (a) als energetisch tiefste Konfiguration mit geschlossener Schale. Für diese wurden weitere Rechnungen mit double-zeta sowie erweiterten und nicht kontrahierten Basissätzen ausgeführt, während Konfiguration (b) zusätzlich nur noch mit einer erweiterten Basis berechnet wurde. Die Ergebnisse der Hartree-Fock-Rechnungen sind in den Tabellen (11)-(13) wiedergegeben; die mit den Basissätzen unterschiedlicher Güte für die beiden Konfigurationen berechneten Potentialkurven sind - relativ zu den jeweiligen Dissoziationsgrenzen - in den Abbildungen (7) und (8) dargestellt. Abbildung (9) zeigt die relative Lage der für die Konfigurationen (a) und (b) mit der besten Rechnung (double-zeta plus polarization-Basis) erhaltenen Potentialkurven.

In Tabelle (10) sind die aus den nichtempirischen Potentialen berechneten Moleküldaten den experimentellen sowie den semiempirischen Werten gegenübergestellt. Der von CLARKE et al. für Konfiguration (b) bestimmte Gleichgewichtsabstand von 2.20 Å ist in überraschend guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden nichtempirischen Wert von 2.22 Å. Dagegen zeigt die Schwingungskonstante eine gewisse Abweichung: Die EHMO-Methode ergab 250 cm^{-1} während die RHF-Rechnung mit der größten

Basis 360 cm^{-1} für ω_e liefert, ein Wert, der für eine Dreifachbindung realistischer erscheint. Sowohl die semiempirisch als auch die nichtempirisch für Konfiguration (b) bestimmte Bindungslänge differieren beträchtlich von dem empirisch abgeschätzten Wert. Dagegen kommen die nichtempirischen Daten für Konfiguration (a) dem Experiment recht nahe. Der für Konfiguration (a) - sie entspricht einer Einfachbindung - berechnete Gleichgewichtsabstand bestätigt darüber hinaus den von PAULING ermittelten kovalenten Einfachbindungsradius von 1.45 Å. Berücksichtigt man die von den Experimentatoren abgeschätzte, sehr hohe Ungenauigkeit der molekularen Daten von etwa 30%, so befinden sich die für Konfiguration (b) ermittelten Werte noch am Rande des Fehlerintervalls. Dennoch erscheint es unwahrscheinlich, daß der tatsächliche Grundzustand des Scandiumdimers durch Konfiguration (a) oder (b) beschrieben wird. Konfiguration (a) berücksichtigt nicht die aus der Kopplung der 3d-Orbitale resultierenden $3\pi_u$ und $1\delta_g$ -Niveaus, während Konfiguration (b) das $7\sigma_g$ -Orbital vernachlässigt. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß das Scandiumdimer eine offene Schale besitzt, die durch Besetzung des $7\sigma_g$ - und $3\pi_u$ -Niveaus zustandekommt, zum Beispiel $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 2\pi_u^4 3\pi_u^2 2\pi_g^4$.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / $1\Sigma_g^+$	2.70	—	230	—	massenspektr.
(b) / $1\Sigma_g^+$	2.20	5.50	250	—	semiemp. (EHMO)
(a) / $1\Sigma_g^+$	2.94	4.68	220	0.9	nichtempirisch ^{*)}
(a) / $1\Sigma_g^+$	2.91	4.95	260	0.7	nichtempirisch ^{**)}
(a) / $1\Sigma_g^+$	2.95	5.03	230	0.6	nichtempirisch ^{***)}
(a) / $1\Sigma_g^+$	3.05	5.54	210	0.4	nichtempirisch ^{IV*)}
(b) / $1\Sigma_g^+$	1.92	3.67	800	3.4	nichtempirisch ^{*)}
(b) / $1\Sigma_g^+$	2.22	5.17	360	1.7	nichtempirisch ^{IV*)}

Tabelle (10): Molekulare Daten für diatomares Scandium

*) minimale Basis

**) double-zeta Basis

***) nicht kontrahierte Basis

IV*) double-zeta + polarization Basis

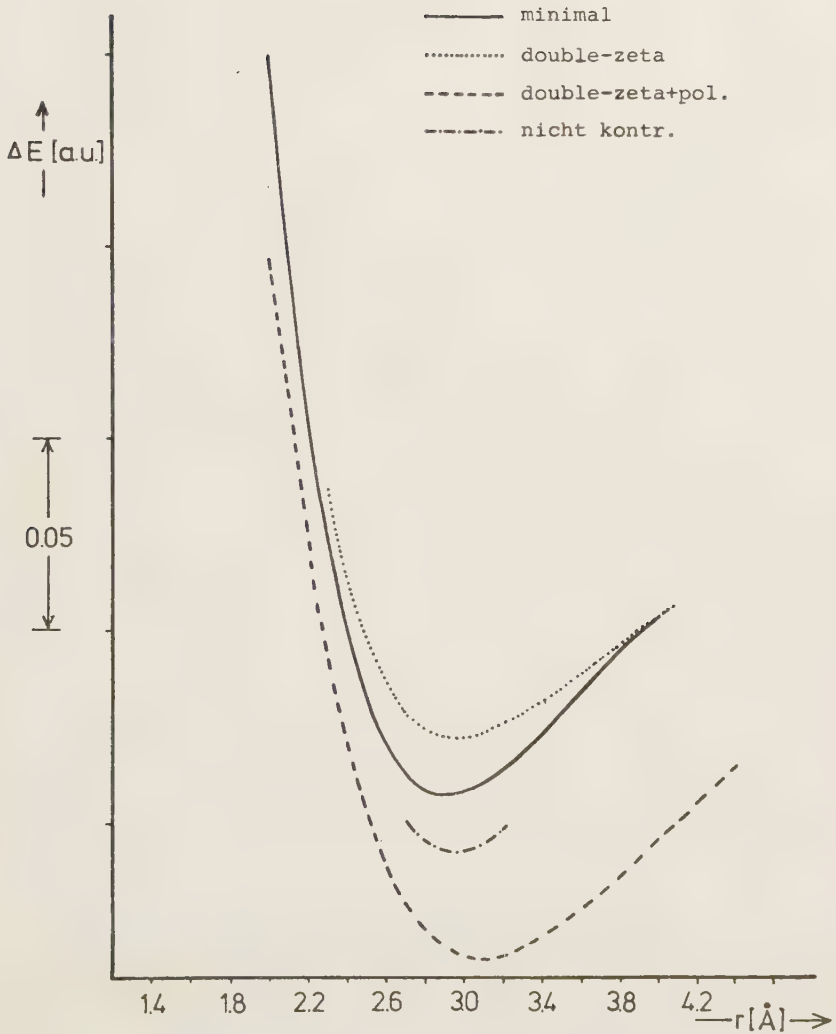


Abbildung (7): Diatomares Scandium
Potentialkurve der Konfiguration (a), berechnet mit verschiedenen Basissätzen

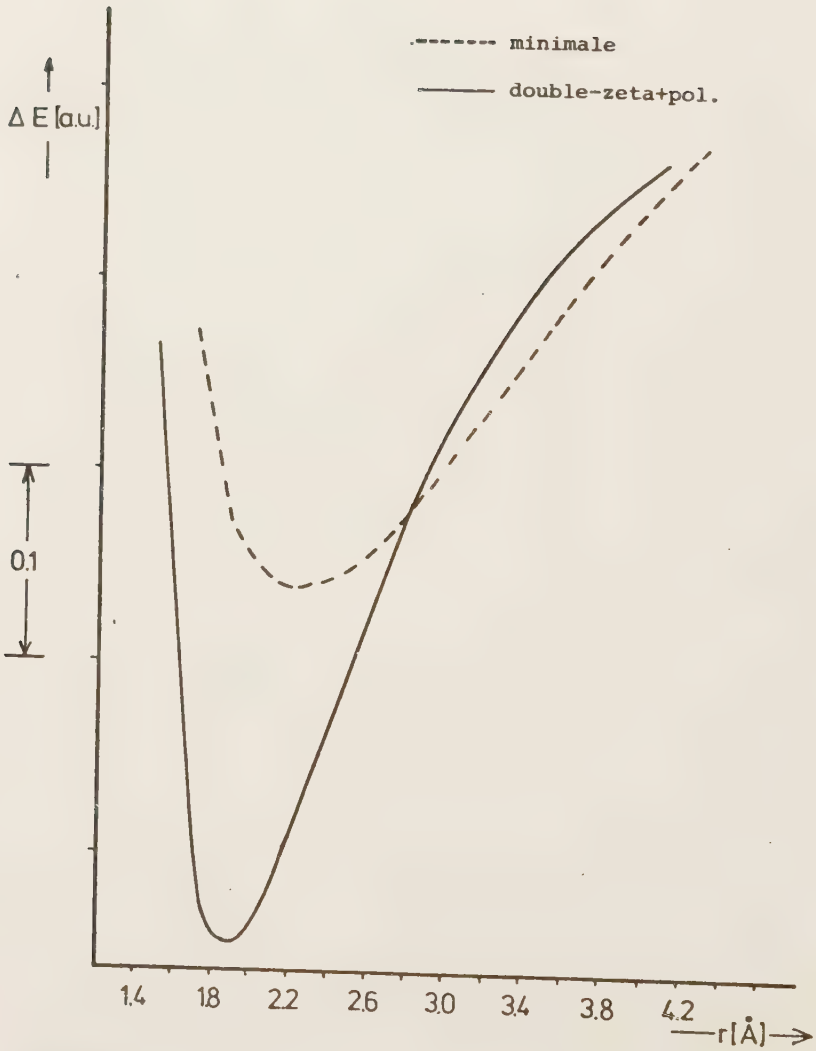


Abbildung (8): Diatomares Scandium
Potentialkurve der Konfiguration (b), berechnet
mit minimaler und erweiterter Basis

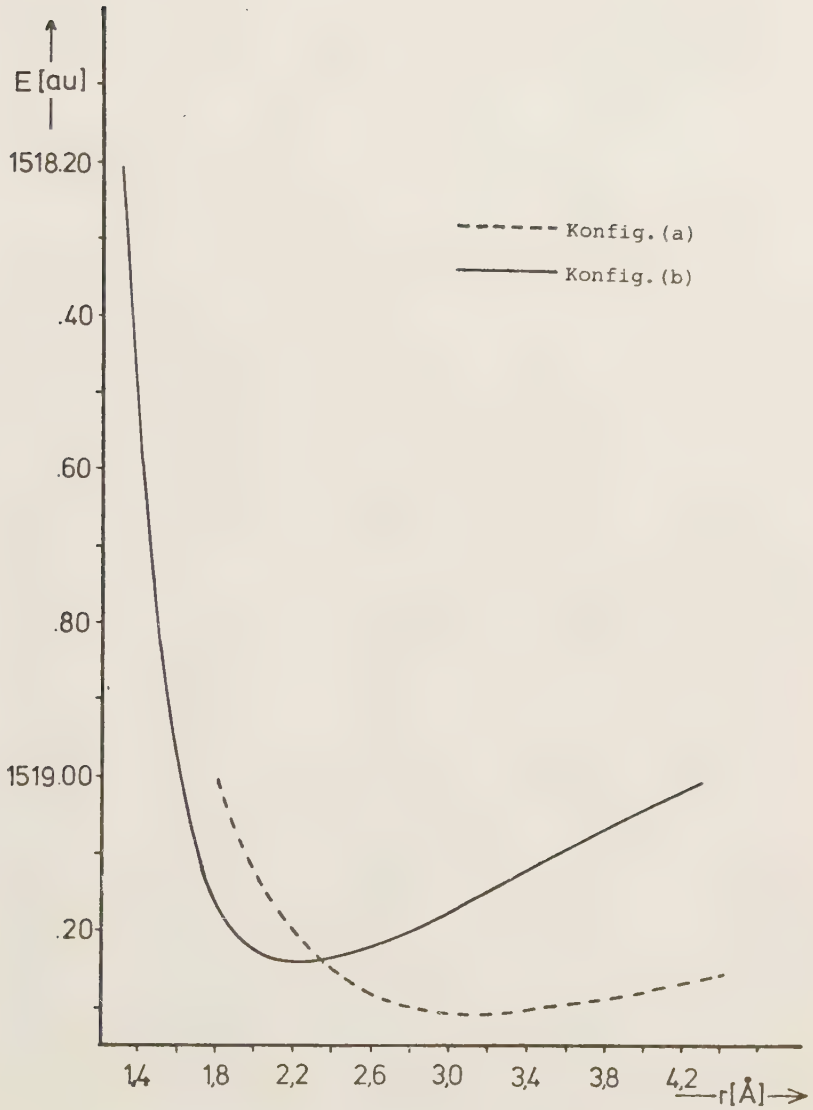


Abbildung (9): Diatomares Scandium
Potentialkurven der Konfigurationen (a) und (b),
berechnet mit erweiterter Basis

Diatomares Scandium

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 2\pi_u^4 2\pi_g^4$

Basis: WACHTERS

minimale Basis			double-zeta Basis	
r(A)	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
2.1	-1516.506904	1.957675	-1519.118494	1.999161
2.2			.160662	1.999279
2.3	.579953	1.957879	.192640	1.999379
2.4			.216314	1.999465
2.5	.619920	1.958032	.233269	1.999537
2.6			.244833	1.999597
2.7	.638622	1.958128	.252112	1.999645
2.8			.256001	1.999684
2.9	.644472	1.958179	.257252	1.999715
3.0			.256450	1.999738
3.1	.643080	1.958200	.254093	1.999755
3.2			.250588	1.999767
3.3	.637975	1.958206	.246264	1.999774
3.4			.241391	1.999777
3.5	.631241	1.958205	.236187	1.999777
3.6			.230830	1.999775
3.7	.623991	1.958203	.225464	1.999772
3.8			.220207	1.999767
3.9	.616751	1.958202	.215151	1.999761
4.0			.210369	1.999755
4.1	.609759	1.958203		
10000.	.516728	1.958411	.114496	1.999714

Tabelle (11)

Diatomares Scandium

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 2\pi_u^4 2\pi_g^4$

Basis: WACHTERS

double-zeta+Pol.Basis			nicht kontr. Basis	
r(A)	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.8	-1519.003579	1.998872		
2.0	.126426	1.999240		
2.2	.204210	1.999421		
2.4	.253779	1.999562		
2.6	.284014	1.999674		
2.7			-1519.309688	1.999830
2.8	.300551	1.999763	.315054	1.999878
2.9			.317364	1.999917
3.0	.307356	1.999829	.317287	1.999948
3.1			.315379	1.999972
3.2	.307428	1.999876	.312092	1.999989
3.4	.303049	1.999909		
3.6	.295919	1.999930		
3.8	.287264	1.999944		
4.0	.277961	1.999952		
4.2	.268622	1.999957		
4.4	.259653	1.999961		
10000.	.123267	1.999839		

Tabelle (12)

Diatomares Scandium

Konfiguration (b): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$

Basis: WACHTERS

minimale Basis			double-zeta+Pol. Basis	
r (A)	E (au)	-V/T	E (au)	-V/T
1.3	-1515.527215	1.954782	-1518.205426	1.996204
1.5	-1516.245882	1.956329	.833972	1.997936
1.7	.502551	1.957244	-1519.104712	1.998899
1.9	.552981	1.957583	.206522	1.999446
2.1	.523335	1.957589	.235586	1.999690
2.3	.468526	1.957453	.237553	1.999798
2.5	.410173	1.957287	.228079	1.999879
2.7	.355970	1.957141	.210898	1.999958
2.9	.308277	1.957030	.187848	2.000027
3.1	.267506	1.956951	.161134	2.000079
3.3	.233305	1.956898	.132869	2.000112
3.5	.204952	1.956865	.104662	2.000130
3.7	.181548	1.956845	.077564	2.000136
3.9	.162162	1.956834	.052165	2.000134
4.1	.145937	1.956827	.028735	2.000127
4.3			.007337	2.000116
10000.	-1515.908000	1.956646	-1518.777951	1.999801

Tabelle (13)

IV.2.2. Diatomares Titan

In der ersten experimentellen Arbeit über diatomares Titan⁷⁵⁾ konnte kein Dimer nachgewiesen werden. Die molekularen Daten wurden daher aus der experimentellen Erfassungsgrenze abgeschätzt, wobei man für den Grundzustand von Ti_2 eine geschlossene Schale annahm; die Werte sind dementsprechend unsicher. Die im Jahre 1969 durchgeführte, zweite experimentelle Untersuchung⁷⁰⁾ mit verbesserter Meßmethodik ergab übereinstimmende Daten für die Dissoziationsenergie aus verschiedenen Versuchen unter der Voraussetzung, daß ${}^7\Delta$ als Grundterm angenommen wurde. Dies entspräche der maximal möglichen Multiplizität, wenn Ti_2 durch Paarung zweier Elektronen aus der atomaren Konfiguration $3d^3 4s^1$ gebildet wird. Innerhalb der Meßgenauigkeit liegt ferner der Term ${}^7\Sigma$, eine geringere Multiplizität schließen die Autoren jedoch aus.

Dimeres Titan ist bisher in zwei semiempirischen Arbeiten behandelt worden: eine auf der Hellmann-Feynman-Näherung basierende Rechnung von ANDERSON⁸⁶⁾ und eine weitere von CLARKE et al.⁸⁵⁾ in der EHMO-Approximation. CLARKE et al. geben die zugrundeliegende Konfiguration mit $\sigma_{4s}^2 \pi_{3d}^4 \sigma_{3d}^2$ an, dies entspricht $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$ in der üblichen Schreibweise. Hin- gegen nimmt ANDERSON eine Konfiguration mit offener Schale an, die er als $(\sigma_{x^2-y^2})^2 (\pi_{xy} \pi_{xz})^4 (\delta_{yz} \delta_{x^2-y^2, z^2})^2$ (entsprechend $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^2$) spezifiziert.

Das ungeblockte Hartree-Fock-Verfahren führt im Falle des diatomaren Titans im gesamten betrachteten Bereich interatomarer Abstände zu keiner Konfiguration mit geschlossener Schale. Es wurden daher symmetrieadaptierte SCF-Rechnungen durchgeführt, denen verschiedene Orbitalbesetzungen zugrundelagen, welche abgeschlossenen Schalen entsprachen. Konvergenz konnte jedoch nur für die von CLARKE berechnete Konfiguration $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$ erlangt werden. Die Potentialkurve dieser Konfiguration wurde anschließend noch mit einem double-zeta+polarization-Basissatz berechnet, um den Einfluß der Polarisationsfunktionen innerhalb der Übergangsreihe zu untersuchen (siehe Kapitel "Basissatzeffekte"). Die Gesamtenergien und Virialquotienten - berechnet mit den beiden Basissätzen - sind als Funktion des interatomaren Abstands in Tabelle (15) wiedergegeben. Die entsprechenden Potentialkurven sind in Abbildung (10) relativ zu den Dissoziationsgrenzen dargestellt. In Tabelle (14) sind die mit den semiempirischen Verfahren berechneten Moleküldaten den experimentellen Werten sowie den in dieser Arbeit erhaltenen, nichtempirischen Daten gegenübergestellt. Beim Vergleich der berechneten Bindungslängen verwundert es zunächst, daß CLARKE für die von ihm angenommene Konfiguration - sie entspricht formal einer Vierfachbindung - einen Gleichgewichtsabstand von 2.30 Å berechnet. Es zeigt sich jedoch, daß CLARKE für jede andere Wahl der EHMO-Parameter stets interatomare Abstände kleiner 1.7 Å erhält. Die nichtempirischen Rechnungen ergeben bei Verwendung einer minimalen Basis 1.74 Å, bzw. für einen double-zeta+polarization-Basissatz 1.87 Å als Bindungsabstand. Auch die von ANDERSON angegebene Bindungslänge von

3.0 Å für den Triplettzustand erscheint erheblich zu hoch, bedenkt man, daß der PAULINGSche Einfachbindungsradius 1.36 Å für Titan beträgt.

Die nichtempirischen Rechnungen ergeben somit, daß weder der von ANDERSON angenommene Triplett- noch der $^1\Sigma_g^+$ -Zustand das Titandimer befriedigend beschreiben können, es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Grundzustandskonfiguration von Ti_2 einer offenen Schale entspricht, deren Multiplizität höher als drei ist.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / $^1\Sigma$	2.65	—	331	—	massenspektr.
— / $^7\Delta, ^7\Sigma$	2.65	—	288	—	massenspektr.
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.30	5.3	250	—	semiemp. (EHMO)
(b) / $^3\Sigma$	3.0	3.1	—	—	semiemp. (Hellm.-Feynman)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.74	1.5	930	7.8	nichtemp.*)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.87	5.2	580	1.2	nichtemp.**)

Tabelle (14): Molekulare Daten für diatomares Titan

Konfigurationen: (a): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$, (b): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^2$

*) minimale Basis

**) double-zeta+polarization-Basis

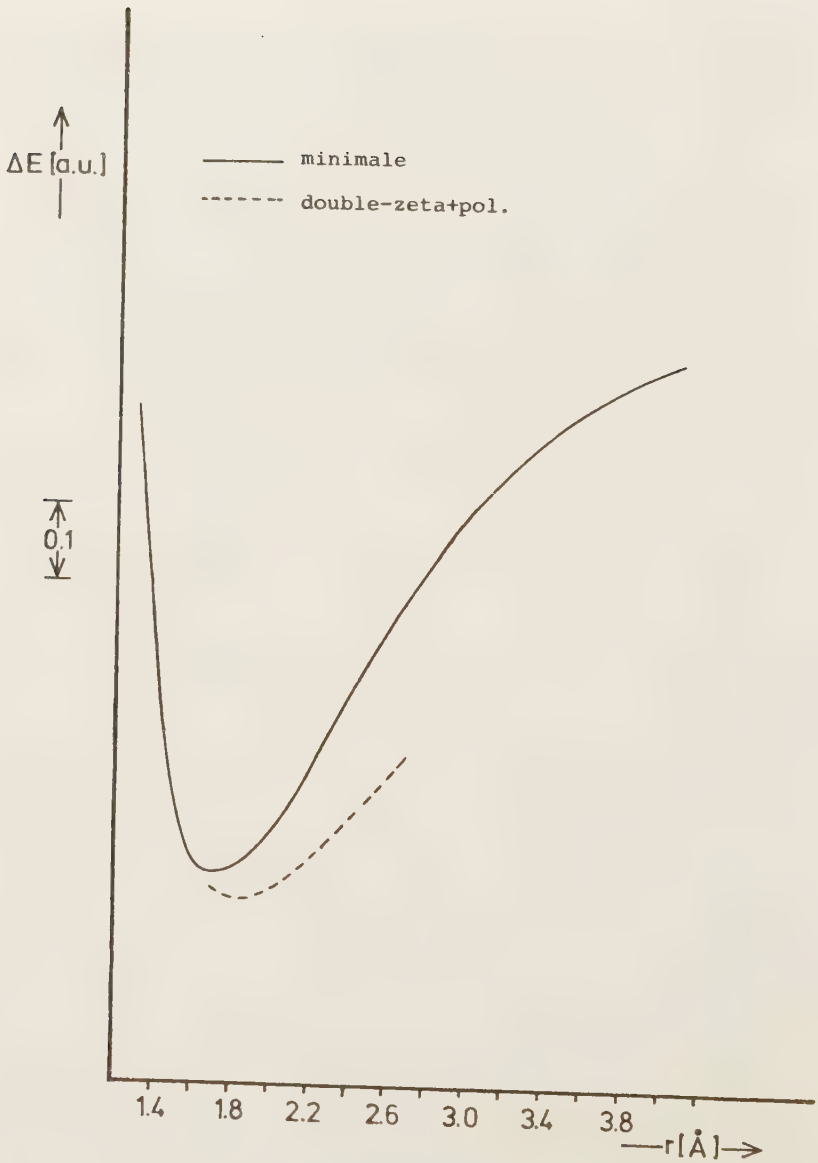


Abbildung (10): Diatomares Titan
Potentialkurve der Konfiguration (a), berechnet mit minimaler und erweiterter Basis

Diatomares Titan

Konfiguration: $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$

Basis: WACHTERS

minimale Basis			double-zeta+Pol.Basis	
r(A)	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.3	-1692.789990	1.956003		
1.5	-1693.276159	1.957012		
1.7	.377701	1.957387	-1696.409210	1.999629
1.9	.354611	1.957460	.423139	1.999905
2.1	.287214	1.957431	.395533	2.000032
2.3	.201936	1.957344	.349993	2.000146
2.5	.112578	1.957220	.294764	2.000227
2.7	.027724	1.957080	.236334	2.000272
2.9	-1692.952031	1.956947		
3.1	.887722	1.956835		
3.3	.835115	1.956750		
3.5	.793024	1.956690		
3.7	.759508	1.956650		
3.9	.732563	1.956624		
4.1	.710497	1.956608		
10000.	.402767	1.956389		

Tabelle (15)

IV.2.3. Diatomares Vanadin

Diatomares Vanadin wurde erstmals 1969 massenspektroskopisch nachgewiesen. Aufgrund dieser Untersuchung⁷⁰⁾ sollte der Grundzustand $^1\Sigma$ sein; die für einen zweifach entarteten Zustand resultierende Dissoziationsenergie hätte allerdings auch noch innerhalb der Meßgenauigkeit gelegen. Der angegebene Gleichgewichtsabstand von 2.40 Å wurde durch empirische Korrektur aus den kristallographischen Gleichgewichtslagen im Festkörper sowie durch Vergleich mit anderen diatomaren, homonuklearen Molekülen bestimmt.

Eine Extended Hückel-Rechnung von CLARKE et al.⁸⁵⁾ ist bislang die einzige theoretische Untersuchung des Vanadindimers. Die darin zugrundegelegte Konfiguration wird mit $\sigma_{3d}^2 \pi_{3d}^4 \delta_{3d}^4$ angegeben.

Hartree-Fock-Rechnungen ohne Vorgabe von Symmetrieorbitalen führen in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand zu zwei Konfigurationen:

$$(a): 7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 \quad \text{für } 2.1 \text{ Å} \leq r \leq 2.5 \text{ Å}$$

und

$$(b): 6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 \quad \text{für } r \leq 1.9 \text{ Å.}$$

Für Bindungsabstände außerhalb dieses Bereichs ergaben sich Oszillationen der SCF-Lösung, die durch keines der verwendeten Extrapolationsverfahren umgangen werden konnten. Bei Konfiguration (b) handelt es sich um die von CLARKE berechnete, geschlos-

sene Schale. In den anschließend durchgeführten, symmetrieadaptierten SCF-Rechnungen erwies sich Konfiguration (a) energetisch tieferliegend als Konfiguration (b). Die Ergebnisse für die minimalen Basissätze sind in (17) tabelliert, die relative Lage der Potentialkurven ist in Abbildung (11) wiedergegeben. Die experimentellen, semiempirischen und nichtempirischen Moleküldaten können in Tabelle (16) verglichen werden.

Ebenso wie im Falle des diatomaren Titans erstaunt es, daß CLARKE für eine Konfiguration, die formal einer Fünffachbindung entspricht, einen Gleichgewichtsabstand von 2.10 Å berechnet. Der nichtempirisch für diese Konfiguration bestimmte Bindungsabstand beträgt 1.53 Å. Berücksichtigt man die Tatsache, daß dieser Abstand mit einer stark überkontrahierten Basis erhalten wird, so lehrt die Erfahrung, daß sich auch für einen double-zeta+polari-
zation-Basissatz keine Bindungslänge größer 1.7 Å ergäbe.

Für die energetisch tiefste Konfiguration mit geschlossener Schale (a) ergäbe der Einschluß von Polarisationsfunktionen eine Bindungslänge von etwa 2.0 Å und eine Schwingungskonstante von etwa 350 cm^{-1} . Beide Werte wären dann innerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit. Dennoch muß aus den gleichen Gründen, die im Falle des Scandiumdimers gegen Konfiguration (a) und (b) sprechen, angenommen werden, daß diatomares Vanadin im Grundzustand eine offene Schale besitzt.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / $^1\Sigma$	2.40	—	325	—	massenspektr.
(b) / $^1\Sigma_g^+$	2.10	5.6	300	—	semiemp. (EHMO)
(b) / $^1\Sigma_g^+$	1.59	2.13	900	3.0	nichtemp. *)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.81	4.91	650	2.3	nichtemp. *)

Tabelle (16): Molekulare Daten für diatomares Vanadin

Konfigurationen:

(a): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$

(b): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$

*) minimale Basis

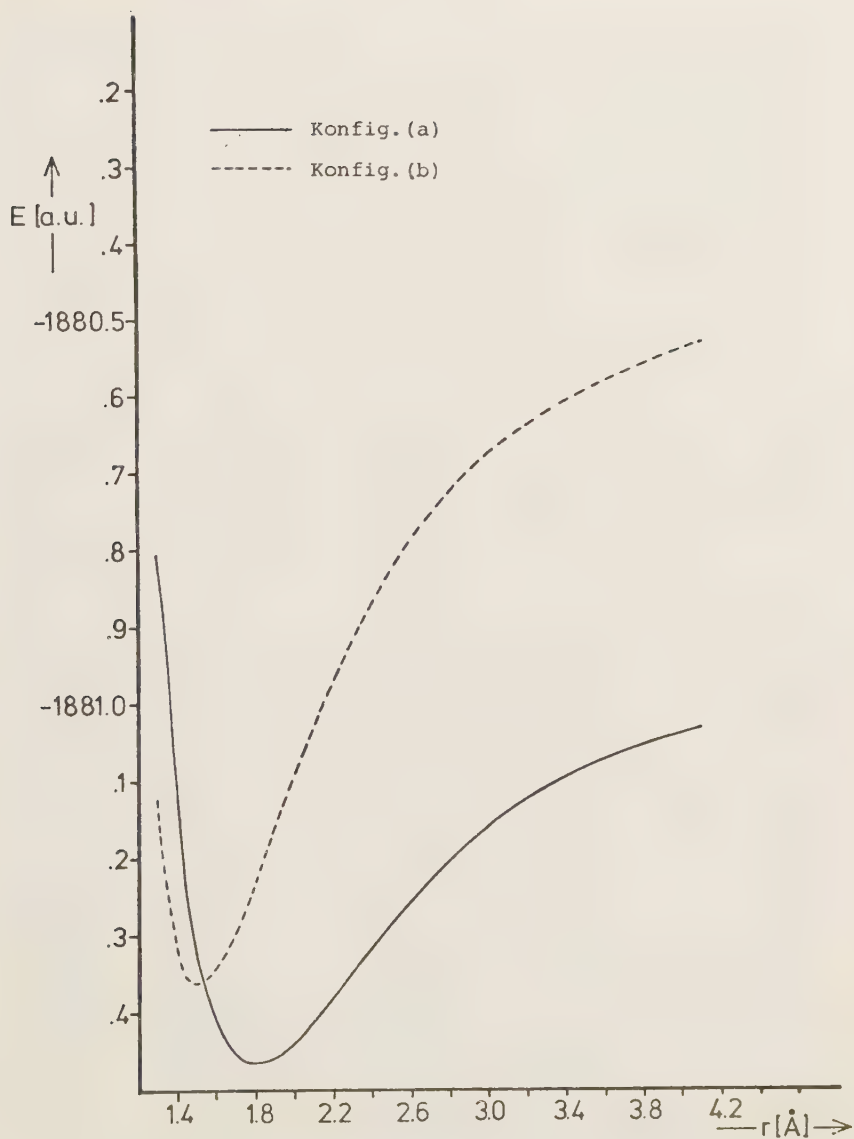


Abbildung (11): Diatomares Vanadin
Potentialkurven der Konfigurationen (a) und (b),
berechnet mit minimalen Basissätzen

Diatomares Vanadin

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$

(b): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$

Basis: WACHERS, minimaler Funktionensatz

Konfig. (a)			Konfig. (b)	
r(A)	E (au)	-V/T	E (au)	-V/T
1.3	-1880.806742	1.950729	-1881.123052	1.949845
1.5	-1881.316269	1.951707	.362168	1.950770
1.7	.455597	1.952028	.303613	1.950922
1.9	.460315	1.952100	.167734	1.950699
2.1	.413747	1.952068	.032334	1.950385
2.3	.350562	1.951978	-1880.918051	1.950118
2.5	.286832	1.951865	.826694	1.949933
2.7	.229552	1.951760	.755179	1.949820
2.9	.181232	1.951679	.699560	1.949757
3.1	.141903	1.951625	.656042	1.949727
3.3	.110260	1.951594	.621353	1.949715
3.5	.084621	1.951582	.592924	1.949712
3.7	.063501	1.951583	.568880	1.949713
3.9	.045779	1.951593	.547919	1.949714
4.1	.030657	1.951610	.529165	1.949715
,				
10000.	-1880.913176	1.951453	.167783	1.949492

Tabelle (17)

IV.2.4. Diatomares Chrom

Die experimentellen Untersuchungen an diatomarem Chrom lassen die Frage der Multiplizität des Grundzustandes gänzlich offen. In der ersten massenspektroskopischen Arbeit⁷⁵⁾ konnte kein Chromdimer nachgewiesen werden. Die spektroskopischen Daten wurden daher unter der Annahme eines $^1\Sigma$ -Grundterms aus der Erfassungsgrenze abgeschätzt. Der zweiten experimentellen Bestimmung⁷²⁾ legte man als Multiplizität des Grundzustandes das geometrische Mittel zwischen den Multiplizitäten der Zustände maximaler ($^1\Sigma$) und minimaler ($^1\Lambda$) Spinpaarung zugrunde. Die derart erhaltenen Moleküldaten wichen jedoch nur unwesentlich von denen der ersten Untersuchung ab.

Bislang sind zwei theoretische Arbeiten über diatomares Chrom erschienen: die EHMO-Rechnung von CLARKE et al.⁸⁵⁾ und die auf der Hellmann-Feynman-Näherung basierende Studie von ANDERSON⁸⁶⁾. Beide Autoren gehen von Konfigurationen mit geschlossenen Schalen aus. ANDERSON gibt die seiner Rechnung zugrundeliegende Konfiguration mit $\sigma_g^2 \pi_u^4 \sigma_{sg}^2 \delta_g^4$ an, während CLARKE die Konfiguration $\sigma_{3d}^2 \pi_{3d}^4 \delta_{3d}^4 \sigma_{3d}^{*2}$ annimmt.

SCF-Rechnungen mit nicht-symmetrieadaptierter Fockmatrix ergeben zwei Konfigurationen:

$$(a): \quad 7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 \quad \text{für } r = 1.5 \text{ \AA}$$

$$(b): \quad 6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 \quad \text{für } 2.3 \text{ \AA} \leq r \leq 2.7 \text{ \AA}$$

Für Bindungsabstände zwischen 1.7 Å und 2.1 Å oszilliert die SCF-Lösung. Bei Konfiguration (a) handelt es sich um die von ANDERSON angegebene, geschlossene Schale, während Konfiguration (b) der von CLARKE beschriebenen entspricht. Für beide Konfigurationen wurden die SCF-Rechnungen in symmetrieglockter Form mit minimalen Basissätzen wiederholt. Da sich Konfiguration (a) dabei als energetisch tieferliegend erwies, wurde die Potentialkurve dieser Konfiguration ferner mit einem double-zeta+polarization-Basissatz bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (18)-(20) zusammengefaßt; die mit den minimalen Basissätzen erhaltenen Potentialkurven von (a) und (b) sind in Abbildung (13) wiedergegeben. Abbildung (12) zeigt die für (a) mit minimaler und erweiterter Basis berechneten Potentialkurven relativ zu den Dissoziationsgrenzen. Die für die beiden Konfigurationen berechneten, nichtempirischen Molekülkosten sind den experimentell und semiempirisch gefundenen Werten in Tabelle (18) gegenübergestellt.

Berücksichtigt man den Einfluß der Polarisationsfunktionen und die Relaxation der Basiskontraktion, so lassen sich für Konfiguration (b) Hartree-Fock-Grenzwerte von etwa 1.7 Å für die Bindungslänge und ca. 600 cm^{-1} für die Schwingungskonstante abschätzen. Der von CLARKE bestimmte Gleichgewichtsabstand von etwa 1.90 Å ist damit nur 0.2 Å größer als der oben abgeschätzte Hartree-Fock-Wert, hingegen erscheint die in der EHMO-Näherung berechnete Schwingungskonstante für eine Vierfachbindung etwas zu niedrig. Der von ANDERSON angegebene

Bindungsabstand von 2.5 Å ist für Konfiguration (a) - sie besitzt eine Bindungsordnung von 6 - schlechthin unmöglich und dürfte etwa 1 Å zu groß sein.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / $^1\Sigma$	2.34	—	400	—	massenspektr.
— / *	2.34	—	400	—	massenspektr.
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.5	8.4	—	—	semiemp. (Hellm.-Feynman)
(b) / $^1\Sigma_g^+$	1.90	7.9	300	—	semiemp. (EHMO)
(b) / $^1\Sigma_g^+$	1.48	3.63	1000	3.3	nichtemp. **)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.45	3.35	1250	2.3	nichtemp. **)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.56	5.16	750	1.6	nichtemp. ***)

Tabelle (18): Molekulare Daten für diatomares Chrom

*) geometrisches Mittel aus $^1\Sigma$ und $^1\Lambda$

**) minimale Basis

*** double-zeta+polarization-Basis

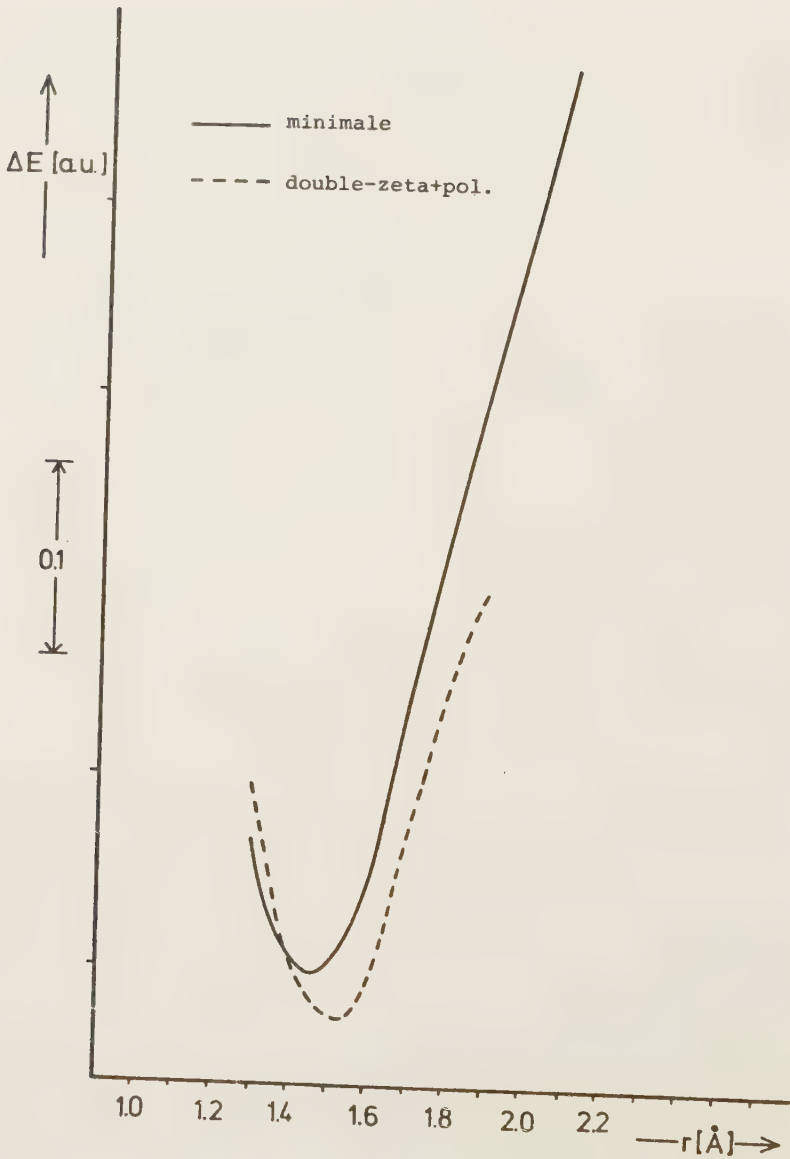


Abbildung (12): Diatomares Chrom
Potentialkurve der Konfiguration (a), berechnet
mit minimaler und erweiterter Basis

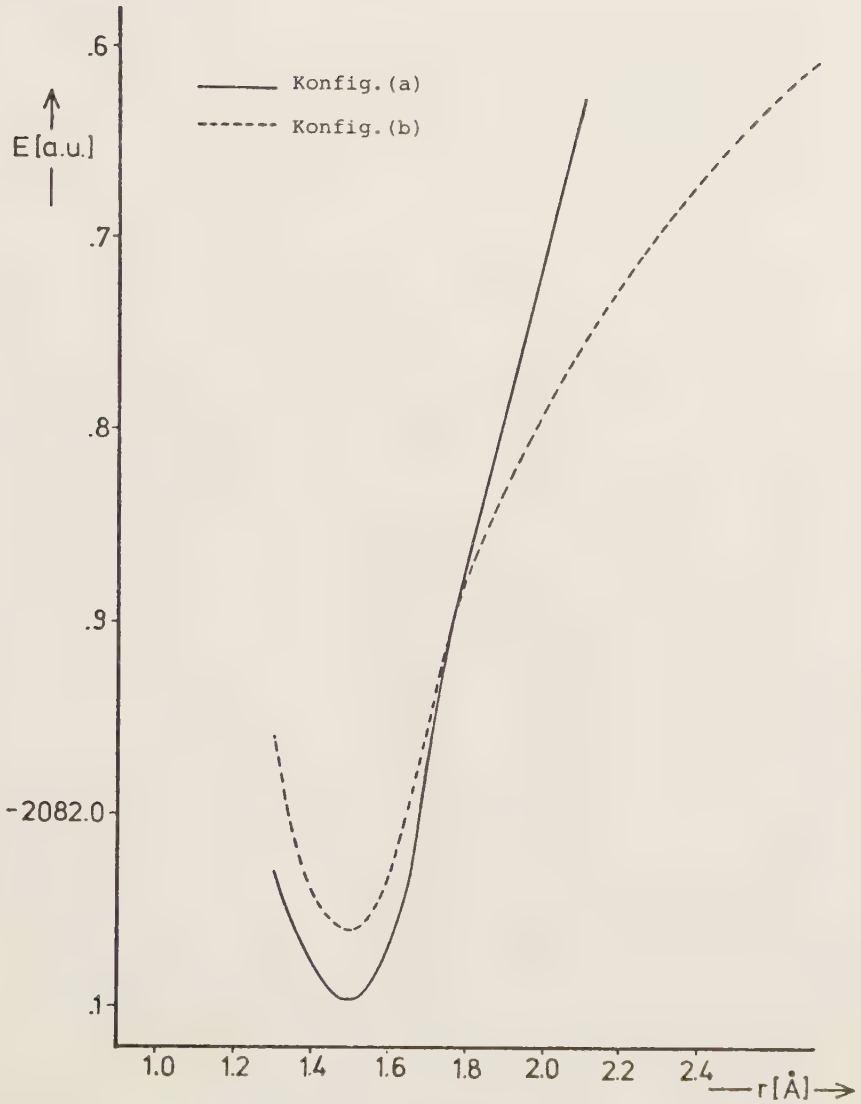


Abbildung (13): Diatomares Chrom

Potentialkurven der Konfigurationen (a) und (b),
berechnet mit minimalen Basissätzen

Diatomares Chrom

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$

Basis: WACHTERS

r (Å)	minimale Basis		double-zeta+Pol. Basis	
	E (au)	-V/T	E (au)	-V/T
1.3	-2082.029797	1.957806	-2085.587883	1.999014
1.5	.094550	1.958024	.708288	2.000001
1.7	-2081.962043	1.957922	.615081	2.000237
1.9	.792064	1.957746	.488314	2.000270
2.1	.625262	1.957537		
2.3	.475238	1.957318		
2.5	.347273	1.957119		
2.7	.242930	1.956964		
2.9	.160949	1.956858		
3.1	.097608	1.956794		
3.3	.048300	1.956758		
3.5	.008965	1.956738		
3.7	-2080.976590	1.956728		
3.9	.949099	1.956722		
4.1	.925087	1.956717		
10000.	.495980	1.956468		

Tabelle (19)

Diatomares Chrom

Konfiguration (b): $6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$

Basis: WACHTERS, minimaler Funktionensatz

r (Å)	E (au)	-V/T
1.3	-2081.960353	1.958539
1.5	-2082.060075	1.959411
1.7	-2081.949324	1.959692
1.9	.826521	1.959774
2.1	.752451	1.959593
2.3	.693264	1.959491
2.5	.644687	1.959453
2.7	.606495	1.959445
2.9	.576913	1.959452
3.1	.553746	1.959464
3.3	.535082	1.959477
3.5	.519502	1.959489
3.7	.506035	1.959500
3.9	.494042	1.959509
4.1	.483113	1.959516
10000.	.232890	1.959447

Tabelle (20)

IV.2.5. Diatomares Mangan

Das Manganmolekül ist das am frühesten sowohl massenspektroskopisch als auch nichtempirisch untersuchte zweiatomige Übergangsmetall. In der ersten experimentellen Arbeit konnten KANT und STRAUSS⁷⁵⁾ kein Dimer nachweisen, so daß die molekularen Daten ebenso wie im Falle des diatomaren Titans und Chroms aus der Erfassungsgrenze abgeschätzt werden mußten. Die zweite Untersuchung wurde mit verbesserter Meßmethodik⁷³⁾ ausgeführt und ergab, daß es sich bei dimeren Mangan wahrscheinlich um ein Van der Waals-Molekül handelt, dessen Dissoziationsenergie nur etwa 3 ± 3 kcal/Mol beträgt. Aufgrund der geringen Dissoziationsenergie, die in der Größenordnung des Meßfehlers liegt, sind auch die anderen molekularen Daten mit großen Fehlergrenzen behaftet. Der Gleichgewichtsabstand r_e (3.8 Å) und die Schwingungskonstante von 89 cm^{-1} wurden daher unter Annahme einer Van der Waals-Bindung aus den molekularen Daten von diatomaren Quecksilber und Gold abgeschätzt. Die dabei zugrundegelegte Multiplizität des Grundterm von Mn_2 betrug 4.2, entsprechend dem geometrischen Mittel aus maximaler ($^9\Lambda$) und minimaler ($^1\Sigma$) Multiplizität.

An theoretischen Untersuchungen sind eine semiempirische und eine nichtempirische Arbeit bekannt: CLARKE et al.⁸⁵⁾ berechneten mit Hilfe der Extended Hückel-Theorie eine Bindungslänge $r_e = 1.90 \text{ Å}$ und eine Schwingungskonstante $\omega_e = 325 \text{ cm}^{-1}$. Die Autoren geben jedoch nicht an, für welche Konfiguration diese Werte erhalten wurden. Prof. CLARKE teilte auf Anfrage mit, daß es sich

dabei um die "lowest closed-shell configuration" handelt. Am Beispiel des diatomaren Mangans wurde bereits im Jahre 1964 die erste nichtempirische RHF-Rechnung⁸⁷⁾ an zweiatomigen Übergangsmetallen durchgeführt. NESBET verwendete dabei einen symmetrieadaptierten, minimalen Satz von Slaterfunktionen denen er eine 4p-Polarisationsfunktion hinzufügte. Mit dieser Basis bestimmte er drei Punkte auf der Potentialkurve der Konfiguration $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$.

SCF-Rechnungen ohne Vorgabe von Symmetrieorbitalen konvergieren im Bereich $1.3 \text{ \AA} \leq r \leq 2.1 \text{ \AA}$ zu der von NESBET berechneten Konfiguration. Außerhalb dieses Bereichs wird keine Konvergenz der SCF-Lösung erlangt. Die symmetrieeblockten Hartree-Fock-Rechnungen wurden daher mit der obigen Konfiguration durchgeführt. Die Ergebnisse für den minimalen Basissatz sind in den Tabellen (21) und (22) sowie Abbildung (14) dargestellt.

Beim Vergleich der molekularen Daten stößt man auf den Widerspruch der nichtempirisch berechneten Gleichgewichtsabstände: Der von NESBET angegebene interatomare Abstand beträgt $2.81 \text{ \AA}$, während in der vorliegenden Arbeit für dieselbe Konfiguration $1.4 \text{ \AA}$ erhalten wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Bindungslänge von $1.4 \text{ \AA}$ mit einem minimalen Satz von Gaußfunktionen bestimmt wurde, während NESBET eine um eine Polarisationsfunktion erweiterte Slaterbasis verwendete. Die Hinzunahme einer 4p-Funktion würde aber den Bindungsabstand nicht über etwa $1.6 \text{ \AA}$ hinaus anwachsen lassen. Damit bliebe die von

NESBET berechnete Bindungslänge immer noch nahezu doppelt so groß wie die hier abgeschätzte. Da jedoch die anderen von NESBET publizierten Daten in recht guter Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit berechneten Werten sind, ist zu vermuten, daß NESBET bei der Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes ein Fehler unterlief. Eine Bindungslänge von 2.81 Å für eine Fünffachbindung befände sich ferner im Widerspruch zum PAULINGschen Einfachbindungsradius, der für Mangan 1.32 Å beträgt. Ebenso deutet der Vergleich mit dem semiempirisch von CLARKE bestimmten Bindungsabstand darauf hin, daß die von NESBET angegebene Bindungslänge inkorrekt ist: Die mit der EHMO-Methode erhaltenen Gleichgewichtsabstände sind für alle zweiatomigen Übergangsmetalle mit Ausnahme von Cu_2 etwa 0.2-0.3 Å länger als die nichtempirisch erhaltenen Abstände. Dies trifft auch für den oben abgeschätzten Wert von 1.6 Å zu, verglichen mit den von CLARKE angegebenen 1.9 Å.

Ein direkter Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Werten ist nicht möglich, da die experimentellen Daten stark differieren und bestenfalls als Schätzwerte gelten können. Jedoch zeigen die mit den closed-shell-Rechnungen erhaltenen Werte, daß diatomares Mangan im Grundzustand nicht durch eine Konfiguration mit geschlossener Schale zu beschreiben ist, sondern eine größere Zahl an ungepaarten Elektronen besitzen muß.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	Bestimmung
— / $^1\Sigma$	2.34	—	348	massenspektr.
— / $^*(*)$	3.8 ^{***})	—	89 ^{***})	massenspektr.
^{***}) / ?	1.90	8.0	325	semiemp. (EHMO)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.81	—	1000	nichtemp. (NESBET)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.39	5.36	940	nichtempirisch ^{IV*)}

Tabelle (21): Molekulare Daten für diatomares Mangan

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$

- ^{*}) geometrisches Mittel von $^1\Sigma$ und $^9\Lambda$
- ^{**}) empirisch abgeschätzte Parameter
- ^{***}) Konfiguration nicht publiziert, wahrscheinlich jedoch identisch mit (a)
- IV^{*}) minimaler Basissatz

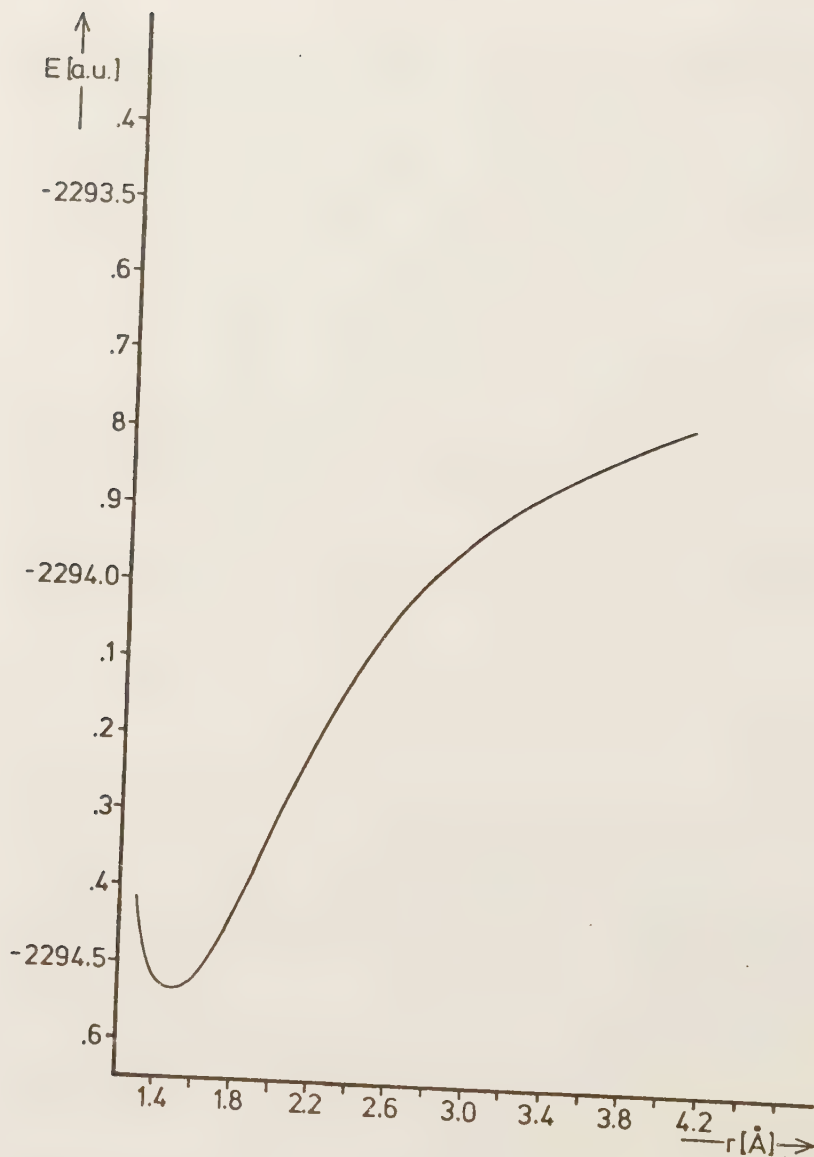


Abbildung (14): Diatomares Mangan
Potentialkurve der Konfiguration (a), berechnet
mit minimaler Basis

Diatomares Mangan

Konfiguration: $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^2$

Basis: WACHTERS, minimaler Funktionensatz

r(A)	E(au)	-V/T
1.3	-2294.415213	1.960801
1.5	.530667	1.960999
1.7	.485072	1.960817
1.9	.378101	1.960661
2.1	.265447	1.960503
2.3	.164521	1.960353
2.5	.081117	1.960233
2.7	.014877	1.960152
2.9	-2293.962692	1.960104
3.1	.920816	1.960079
3.3	.886172	1.960069
3.5	.856636	1.960069
3.7	.830842	1.960077
3.9	.807923	1.960091
4.1	.787317	1.960109
10000.	.434713	1.960311

Tabelle (22)

IV.2.6. Diatomares Eisen

LIN und KANT⁷⁴⁾ wiesen 1969 erstmals Fe_2 massenspektroskopisch im Metaldampf oberhalb 1900°K nach. Bei der Berechnung der Dissoziationsenergie verwandten sie 2.33 Å als interatomaren Abstand und 365 cm^{-1} als Schwingungskonstante, welche aus der Debye-Frequenz des Festkörpers abgeschätzt wurde. Als gewichtete Multiplizität des Grundterms wurde 5.48, entsprechend dem geometrischen Mittel aus maximaler ($^1\Sigma$) und minimaler ($^1\Delta$) Multiplizität, angenommen.

Diatomares Eisen wurde semiempirisch im Rahmen der systematischen Studien von CLARKE⁸⁵⁾ und ANDERSON⁸⁶⁾ untersucht. Die von CLARKE mit der offenen Schale $\sigma_{3d}^2 \pi_{3d}^4 \delta_{3d}^4 \delta_{3d}^{*4} \pi_{3d}^{*2}$ (entsprechend $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 3\pi_g^2 1\delta_g^4 1\delta_u^4$) durchgeführten EHMO-Rechnungen konnten die Bindungsverhältnisse im Eisendimer bei vernünftiger Wahl der Parameter nicht beschreiben. Erst eine VOIP-Energie von -55.0 eV für das 3p-Orbital führte zu Moleküldaten, die mit dem Experiment vereinbar waren. Jedoch fällt dieser Wert völlig aus der Reihe der zur Berechnung der anderen diatomaren Übergangsmetalle benutzten 3p-Orbitalenergien. Im Gegensatz zu CLARKE verwandte ANDERSON eine (3d,4s,4p)-Basis und legte seinen Hellmann-Feynman-Rechnungen die geschlossene Schale $\sigma_g^2 \pi_u^4 \delta_g^4 \sigma_{sg}^2 \delta_u^4$ zugrunde.

RHF-Rechnungen ohne Symmetrieblockung konvergieren für interatomare Abstände im Bereich $1.3 \text{ Å} \leq r \leq 2.1 \text{ Å}$ zur Konfigura-

tion $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$, welche der von ANDERSON berechneten, geschlossenen Schale entspricht. Für Abstände größer 2.1 Å ist trotz Verwendung der implementierten Extrapolationsverfahren keine Konvergenz des SCF-Verfahrens herbeizuführen. Die Hartree-Fock-Rechnungen wurden daher in symmetrieadaptierter Form mit einer minimalen sowie einer erweiterten Basis wiederholt. Die für die beiden Basissätze erhaltenen Gesamtenergien und Virialquotienten sind in Tabelle (24) zusammengefaßt; die entsprechenden Potentialkurven sind in Abbildung (15) relativ zu den Dissoziationsgrenzen dargestellt. Die nichtempirisch berechneten Moleküldaten können zusammen mit den Literaturwerten der Tabelle (23) entnommen werden.

Die von CLARKE mit den verschiedenen Basissätzen erhaltenen Gleichgewichtsabstände zeigen, wie stark gerade jene Größe in der EHMO-Näherung von der Wahl der Parameter abhängt. Bedenkt man, daß der nichtempirische Gleichgewichtsabstand für eine Vierfachbindung erhalten wurde, so erscheint selbst der mit der extremen 3p-Orbitalenergie berechnete Wert für die von CLARKE berechnete, offene Schale - sie entspricht einer Bindungsordnung von zwei - wesentlich zu kurz. Hingegen ist der von ANDERSON erhaltene Bindungsabstand erheblich zu groß. Die mit der auf dem Hellmann-Feynman-Theorem basierenden Näherung berechneten Gleichgewichtsabstände sind ebenso empfindlich bezüglich der Parametrisierung der Valenzorbitalenergien wie die mit der einfachen EHMO-Methode erhaltenen Bindungslängen. Das Beispiel des diatomaren Eisens zeigt wohl am kras-

sesten die Wertlosigkeit solcher semiempirischer Rechnungen ohne hinlänglich bekannte Orbitalparameter. Dagegen liefert - wie im Kapitel "Basissatzeffekte" gezeigt wird - das nichtempirische Hartree-Fock-Verfahren bereits bei Verwendung minimaler Basisätze Gleichgewichtsabstände, die auf etwa 0.3 Å genau sind.

Die nichtempirisch berechnete Bindungslänge von 1.6 Å und die Schwingungskonstante 660 cm^{-1} reihen sich ein in die auch bei anderen Übergangsmetallen nichtempirisch für eine Vierfachbindung gefundenen Werte (siehe Kapitel "Vergleichende Übersicht der molekularen Daten"). Insbesondere die experimentell erheblich kleiner gefundene Schwingungskonstante deutet darauf hin, daß diatomares Eisen eine geringere Bindungsordnung als vier besitzt. Das Eisenmolekül kann daher im Grundzustand nicht durch eine geschlossene Schale beschrieben werden, sondern muß eine größere Zahl ungepaarter Elektronen besitzen.

Konfig./Term	$r_e(\text{\AA})$	IP (eV)	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / *	2.33	—	365	—	massenspektr.
(a) / $3\Sigma_g^+$	1.25	8.6	—	—	semiemp. (EHMO)**
(a) / $3\Sigma_g^+$	1.90	8.9	—	—	semiemp. (EHMO)***
(b) / $1\Sigma_g^+$	2.40	8.9	—	—	semiemp. (Helm.-Feynman)
(b) / $1\Sigma_g^+$	1.52	3.9	930	2.3	nichtempirisch ^{IV*}
(b) / $1\Sigma_g^+$	1.58	5.9	660	2.0	nichtempirisch ^{V*}

Tabelle (23): Molekulare Daten für diatomares Eisen

Konfigurationen: (a): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 3\pi_g^2 1\delta_g^4 1\delta_u^4$
 (b): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

*) geometrisches Mittel aus 1Σ und 15Λ

**) für (3d,4s,4p)-Basis

***) für (3p,3d,4s)-Basis, VOIP(3p)=-55.0 eV

IV*) minimale Basis

V*) double-zeta+polarization-Basis

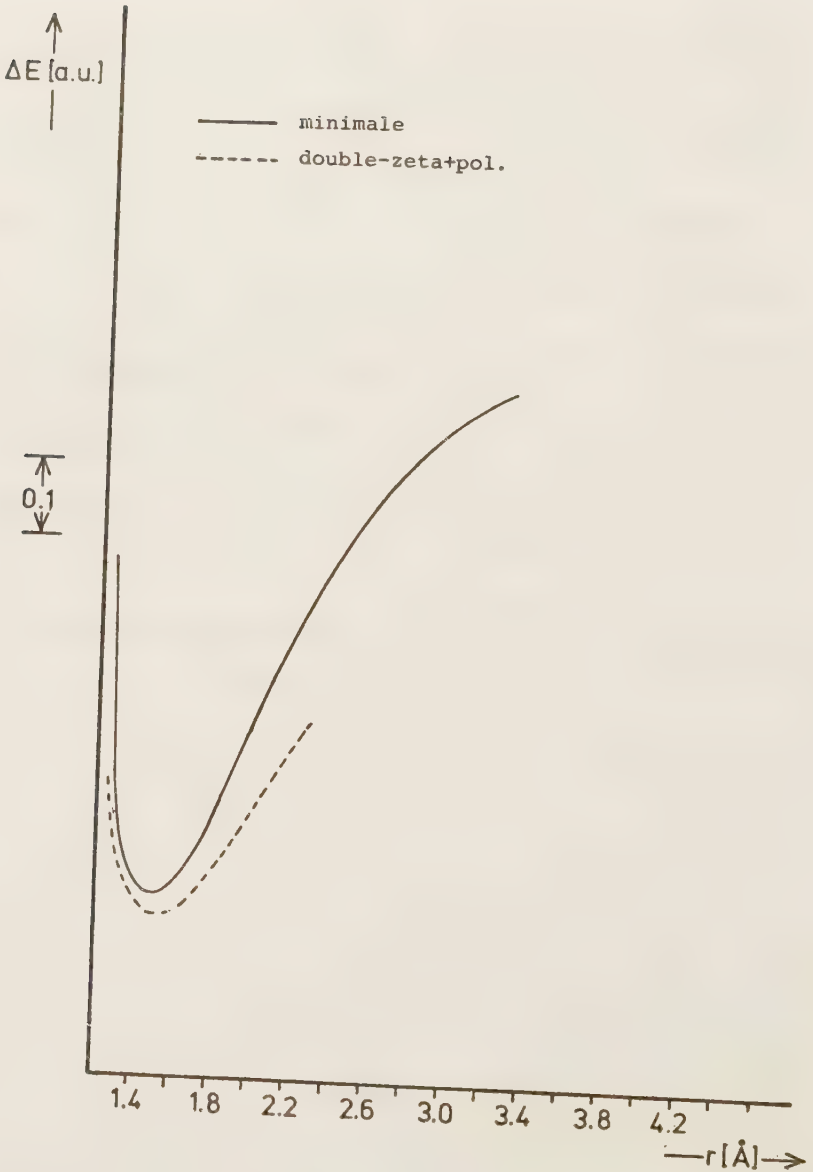


Abbildung (15): Diatomares Eisen
Potentialkurve der Konfiguration (b), berechnet
mit minimaler und erweiterter Basis

Diatomares Eisen

Konfiguration (b): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS

r(A)	minimale Basis		double-zeta+pol.-Basis	
	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.3	-2519.439371	1.958469	-2523.636122	1.999355
1.5	.575095	1.958788	.810418	2.000092
1.7	.516166	1.958830	.785953	2.000293
1.9	.403164	1.958737	.716941	2.000392
2.1	.282965	1.958572	.637687	2.000459
2.3	.174730	1.958402	.557803	2.000491
2.5	.086357	1.958271		
2.7	.018773	1.958192		
2.9	-2518.968269	1.958152		
3.1	.929925	1.958136		
3.3	.899704	1.958132		
10000.	.501132	1.958128	-2522.721011	1.999865

Tabelle (24)

IV.2.7. Diatomares Kobalt

Der experimentelle Nachweis von diatomaren Kobalt gelang KANT und STRAUSS⁷⁵⁾ bereits im Jahre 1964. Die zur Berechnung der Dissoziationsenergie notwendige Multiplizität des Grundterms setzen sie gleich dem geometrischen Mittel aus maximal (⁵Λ) und minimal (¹Σ) möglicher Multiplizität. Ferner schätzen sie die Moleküldaten mittels der empirischen BADGER-Regel, beziehungsweise aus der Debye-Frequenz des Festkörpers zu $r_e = 2.31 \text{ \AA}$ und $\omega_e = 335 \text{ cm}^{-1}$ ab.

Das Kobaltmolekül ist bisher nur von CLARKE et al.⁸⁵⁾ theoretisch untersucht worden. CLARKE ging davon aus, daß das Kobaltdimer durch eine σ -Einfachbindung entsprechend der Konfiguration $\sigma_{3d}^2 \pi_{3d}^4 \delta_{3d}^4 \delta_{3d}^* 4 \pi_{3d}^4$ ($6 \sigma_g^2 5 \sigma_u^2 3 \pi_u^4 3 \pi_g^4 1 \delta_g^4 1 \delta_u^4$) beschrieben werden kann. Die von ihm angegebenen, molekularen Daten wurden mit einer (3d,4s,4p)-Basis berechnet, die Verwendung einer (3p,3d,4s)-Basis führte zu einer größeren Bindungslänge.

SCF-Rechnungen ohne Vorgabe einer Orbitalbesetzung konvergieren für interatomare Abstände im Bereich von 2.3 Å bis 2.9 Å zu der von CLARKE angenommenen, geschlossenen Schale. Aus den anschließend durchgeführten, symmetrieadaptierten Hartree-Fock-Rechnungen mit minimaler Basis resultiert ein Gleichgewichtsabstand von 2.75 Å. Dieser Abstand ist etwa 20% größer als der empirisch ermittelte Wert und liegt damit innerhalb der von

den Experimentatoren abgeschätzten Fehlergrenze. Für eine offene Schale, realisiert durch die Besetzung des antibindenden $6\sigma_u$ -Orbitals (z.B.: $6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 3\pi_g^2 1\delta_g^4 1\delta_u^4$), wäre sogar ein geringfügig längerer Bindungsabstand zu erwarten. Kürzere Gleichgewichtsabstände sind für diatomares Kobalt hingegen nur durch Einbeziehung des $7\sigma_g$ -Molekülorbitals in die Bindung zu ermöglichen (z.B.: $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 3\pi_g^2 1\delta_g^4 1\delta_u^4$). Dagegen spricht jedoch, daß am Ende der ersten Übergangsreihe die Differenz zwischen den 3d- und 4s-Atomorbitalenergien erheblich größer ist als zu Beginn der Reihe. Eine Besetzung des $7\sigma_g$ -Orbitals würde daher zu einer höheren Hartree-Fock-Gesamtenergie führen. Läge jedoch diese Energieerhöhung in der Größenordnung der Änderung der Korrelationsenergie, so wäre es dennoch möglich, den aus der Besetzung des $7\sigma_g$ -Orbitals resultierenden Zustand experimentell als Grundzustand zu beobachten. Es wurden daher weitere, symmetrieadaptierte Hartree-Fock-Rechnungen mit einem minimalen Basissatz für die Konfiguration (b): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$ durchgeführt. Die erhaltene Potentialkurve ist zusammen mit der von Konfiguration (a): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$ in Abbildung (16) dargestellt. Die Potentialkurve (b) besitzt ein Minimum für $r_e = 1.68$ Å, dies entspricht dem für eine Dreifachbindung eines Übergangsmetalls zu erwartenden RHF-Wert. Wie man Abbildung (16) entnehmen kann, sind die Minima der beiden Potentialkurven etwa 6.4 eV voneinander getrennt. Da die Hartree-Fock-Näherung gemäß SCHAEFER III²⁵⁾ die energetische Reihenfolge der Terme auf etwa 2-3 eV genau angibt,

ist mit keinem Wechsel in der Reihenfolge der beiden Singulett-Terme aufgrund der verschiedenen Korrelationsenergie zu rechnen. Die Energiedifferenz eines Terms, der aus der offenen Schale unter Besetzung des $7\sigma_g$ -Orbitals resultiert, zum tiefsten $^1\Sigma$ -Term dürfte ebenfalls größer als 3 eV sein. Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, daß das Kobaltmolekül einen $^1\Sigma_g^+$ -Grundterm gemäß Konfiguration (a) besitzt.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm $^{-1}$)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / *)	2.31	—	335	—	massenspektr.
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.30	9.2	370	—	semiemp. (EHMO) ***)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.30	11.5	410	—	semiemp. (EHMO) ***)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.75	2.3	180	0.2	nichtemp. IV*)
(b) / $^1\Sigma_g^+$	1.68	5.6	870	2.7	nichtemp. IV*)

Tabelle (25): Molekulare Daten für diatomares Kobalt

Konfigurationen: (a): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$
 (b): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

- *) geometrisches Mittel aus $^5\Lambda$ und $^1\Sigma$
 **) (3d,4s,4p)-Basis, VOIP(3d)=-10.0 eV
 ***) (3d,4s,4p)-Basis, VOIP(3d)=-12.5 eV
 IV*) minimale Basis

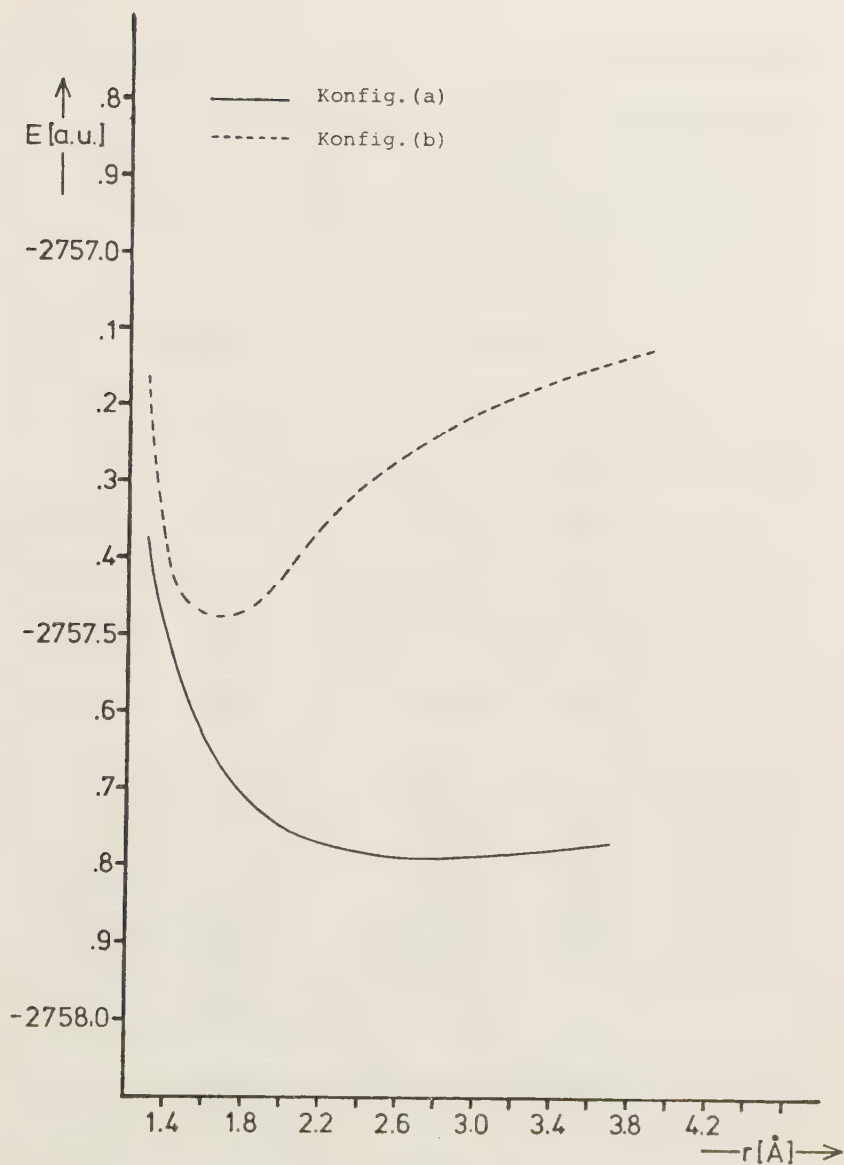


Abbildung (16): Diatomares Kobalt
Potentialkurven der Konfigurationen (a) und (b),
berechnet mit minimalen Basissätzen

Diatomares Kobalt

Konfiguration (a): $6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

(b): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS, minimaler Funktionensatz

r(A)	Konfig. (a)		Konfig. (b)	
	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.3	-2757.375530	1.961283	-2757.165760	1.962571
1.5	.582813	1.961606	.459349	1.962693
1.7	.681078	1.961731	.477512	1.962782
1.9	.733678	1.961818	.453247	1.962802
2.1	.763246	1.961895	.391994	1.962748
2.3	.779644	1.961959	.328113	1.962682
2.5	.787848	1.962012	.287913	1.962623
2.7	.790680	1.962051	.251154	1.962581
2.9	.789917	1.962080	.221773	1.962546
3.1	.786751	1.962101	.197308	1.962514
3.3	.782008	1.962114	.176078	1.962485
3.5	.776267	1.962122	.157061	1.962434
3.7	.769937	1.962125	.139671	1.962458
3.9			.123586	1.962415
10000.	.656267	1.962023	-2756.869847	1.962402

Tabelle (26)

IV.2.8. Diatomares Nickel

Das Nickelmolekül war - aufgrund der katalytischen Eigenschaft des Festkörpers - häufiger als andere zweiatomige Übergangsmetalle Gegenstand theoretischer Untersuchungen^{85,86,88-90}). Jedoch steht der Zahl der theoretischen Studien nur eine experimentelle Arbeit gegenüber: KANT⁷⁶⁾ gelang es 1964 erstmals Ni_2 massenspektroskopisch nachzuweisen und dessen Dissoziationsenergie zu bestimmen. Dabei schätzte er die Schwingungskonstante $\omega_e = 325 \text{ cm}^{-1}$ aus der Debye-Frequenz des Festkörpers ab; der Gleichgewichtsabstand $r_e = 2.30 \text{ \AA}$ wurde durch empirische Korrektur des interatomaren Abstands im Festkörper ($2.49 \text{ \AA}$) erhalten. Die mögliche Ungenauigkeit wird mit $\pm 0.2 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die Multiplizität des Grundterms wurde von KANT gleich dem geometrischen Mittel aus maximaler ($^3\Lambda$) und minimaler ($^1\Sigma$) Multiplizität gesetzt.

Der Tabelle (27) können die semiempirisch für die verschiedenen Konfigurationen ermittelten Moleküldaten entnommen werden. Erneut zeigt sich die empfindliche Abhängigkeit der Bindungslänge von der Parametrisierung dieser Rechnungen: Die in den beiden ANDERSONschen Arbeiten^{86,90)} benutzten Sätze von Orbitalenergien (siehe Fußnote 2 und 3 der Tabelle (27)) unterscheiden sich um weniger als 0.2 eV , liefern aber um $0.3 \text{ \AA}$ verschiedene Gleichgewichtsabstände! Unbefriedigend ist ferner die große Abweichung der VOIP-Energien von den Orbitalenergien der freien Atome: sowohl CLARKE⁸⁵⁾ als auch ANDERSON müssen die von CLEMENTI⁶⁸⁾ ermittelte Hartree-Fock 3d-Orbitalener-

gie um mehr als 10 eV anheben, um mit dem Experiment übereinstimmende Moleküldaten zu erhalten. Mit Ausnahme von RÖSCH und RHODIN⁸⁸⁾, die ihrer SCF-X_α-SW-Rechnung die Konfiguration

(a): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$ zugrundelegen, gehen alle Autoren

davon aus, daß diatomares Nickel im Grundzustand eine offene Schale aufweist. CLARKE gibt die von ihm berechnete Konfiguration

mit $\sigma_{3d}^2 \pi_{3d}^4 \delta_{3d}^4 \delta_{3d}^4 \sigma_{3d}^2 \pi_{3d}^2$ ($6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 3\pi_g^2 1\delta_g^4 1\delta_u^4$)

an; diese entspräche jedoch einem Ni₂²⁺-Molekülion, da zwei Valenzelektronen des neutralen Moleküls fehlen.*)

RHF-Rechnungen mit minimaler Basis und ohne Vorgabe einer Orbitalbesetzung konvergieren im Bereich $1.3 \text{ \AA} \leq r \leq 1.9 \text{ \AA}$ zu der von RÖSCH angenommenen Konfiguration (a). Für interatomare Abstände zwischen 2.1 Å und 2.5 Å, bzw. 3.1 Å und 4.1 Å ergibt sich die repulsive Konfiguration (b): $6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$. Abstände außerhalb dieser Bereiche führen zu Oszillationen des SCF-Verfahrens. Für die Orbitalbesetzungen (a) und (b) wurden symmetrieadaptierte Hartree-Fock-Rechnungen mit minimaler Basis durchgeführt, für Konfiguration (a) zusätzlich solche mit einer double-zeta+polarization-Basis. Die Ergebnisse sind in

*) Die zumindest qualitative Übereinstimmung der von CLARKE und ANDERSON berechneten Moleküldaten legt es nahe anzunehmen, daß es sich um einen Druckfehler handelt. Die von CLARKE berechnete Konfiguration dürfte daher mit der von ANDERSON angegebenen identisch sein.

den Tabellen (28) und (29) zusammengestellt. Die Potentialkurven von (a) und (b), berechnet mit den minimalen Basissätzen, sind in Abbildung (17) dargestellt, die mit der minimalen und erweiterten Basis erhaltenen Potentialkurven von (a) sind in Abbildung (18) relativ zur Dissoziationsgrenze eingetragen.

Wie man Abbildung (17) entnehmen kann, handelt es sich bei Konfiguration (b) um den energetisch tiefsten Zustand mit geschlossener Schale. Ein stabiles Nickelmolekül ist in diesem Zustand nicht möglich, da die Potentialkurve repulsiv verläuft und somit zur Dissoziation führt. Molekulare Daten konnten daher nur für die Konfiguration (a) berechnet werden. Die mit der double-zeta+polarization-Basis berechnete Bindungslänge befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den semiempirisch für eine Ni=Ni-Doppelbindung erhaltenen Werten. Hingegen wird die Schwingungskonstante in semiempirischer Näherung um 50% höher berechnet. Verglichen mit den semiempirisch ermittelten Schwingungskonstanten der anderen zweiatomigen Übergangsmetalle, entspricht 240 cm^{-1} dem für eine Zweifachbindung zu erwartenden Wert.

Die Ergebnisse der nichtempirischen Rechnungen legen es nahe, den Grundzustand diatomaren Nickels durch eine offene Schale mit der Bindungsordnung zwei zu beschreiben.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / * ⁹	2.30	—	325	—	massenspekt.
(c) / $^3\Sigma_g$	2.5	7.5	—	—	semiemp. (Hellm.-***) Feynman)
(c) / $^3\Sigma_g$	2.21	7.3	—	—	semiemp. (Hellm.-****) Feynman)
IV*) / $^3\Sigma_g$	2.21	8.9	370	—	semiemp. (EHMO) V*)
IV*) / $^3\Sigma_g$	2.8	—	80	—	semiemp. (EHMO) VI*)
(a) / $^1\Sigma_g$	2.49	9.3	—	—	semiemp. (SCF-X _α)
— / ?	2.5	7.63	—	—	semiemp. (EHMO)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	1.89	0.29	510	2.8	nichtemp. VII*)
(a) / $^1\Sigma_g^+$	2.38	3.42	240	0.3	nichtemp. VIII*)

Tabelle (27): Molekulare Daten für diatomares Nickel

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$
 (c): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 3\pi_g^2 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

*) geometrisches Mittel aus $^3\Lambda$ und $^1\Sigma$

*) (3d,4s,4p)-Basis, VOIP (eV): (d)=-7.7, (s)=-7.635, (p)=-3.99⁸⁶⁾

*) (3d,4s,4p)-Basis, VOIP (eV): (d)=-7.549, (s)=-7.547, (p)=-3.774⁹⁰⁾

IV*) Ergebnisse wurden wahrscheinlich für Konfig. (c) erhalten

V*) (3d,4s,4p)-Basis, VOIP (eV): (d)=-10.1, (s)=-8.9, (p)=-4.0⁸⁵⁾

VI*) (3d,4s,4p)-Basis, VOIP (eV): (d)=-19.2, (s)=-7.5, (p)=-4.0⁸⁵⁾

VII*) minimale Basis

VIII*) double-zeta+polarization-Basis

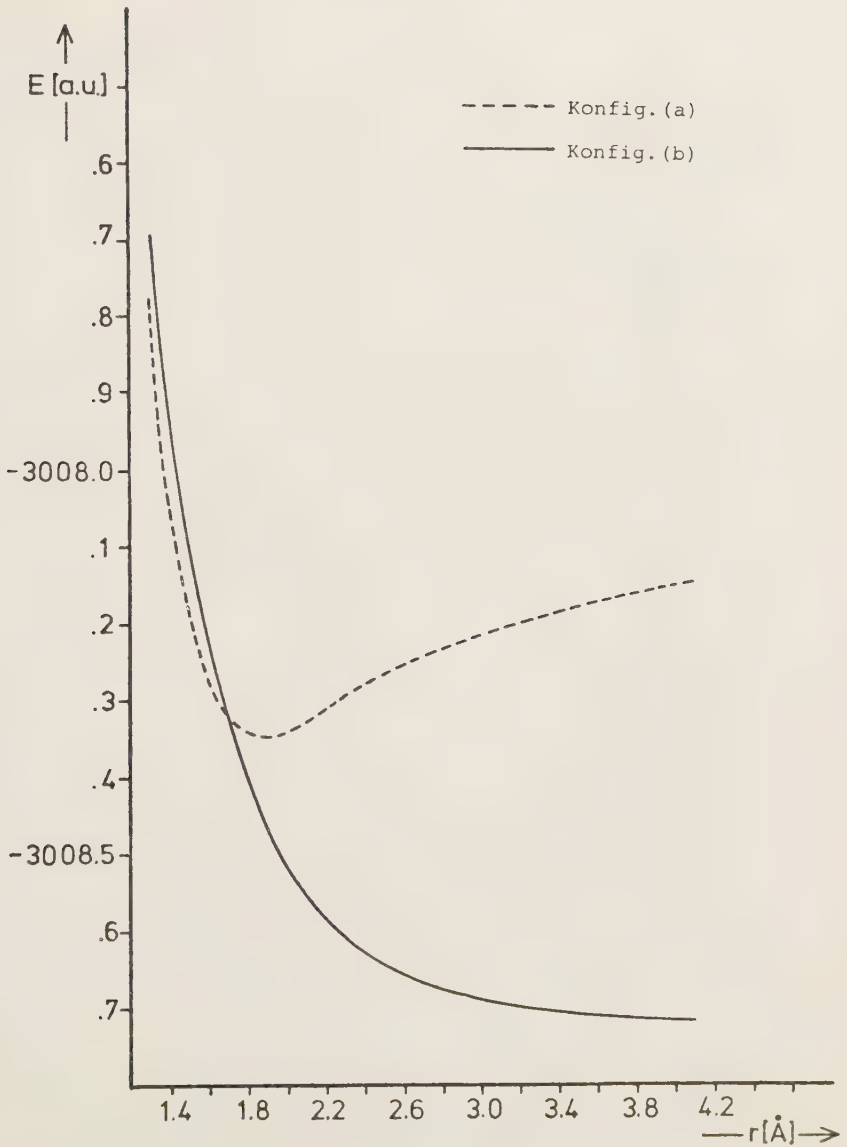


Abbildung (17): Diatomares Nickel
Potentialkurven der Konfigurationen (a) und (b),
berechnet mit minimalen Basissätzen

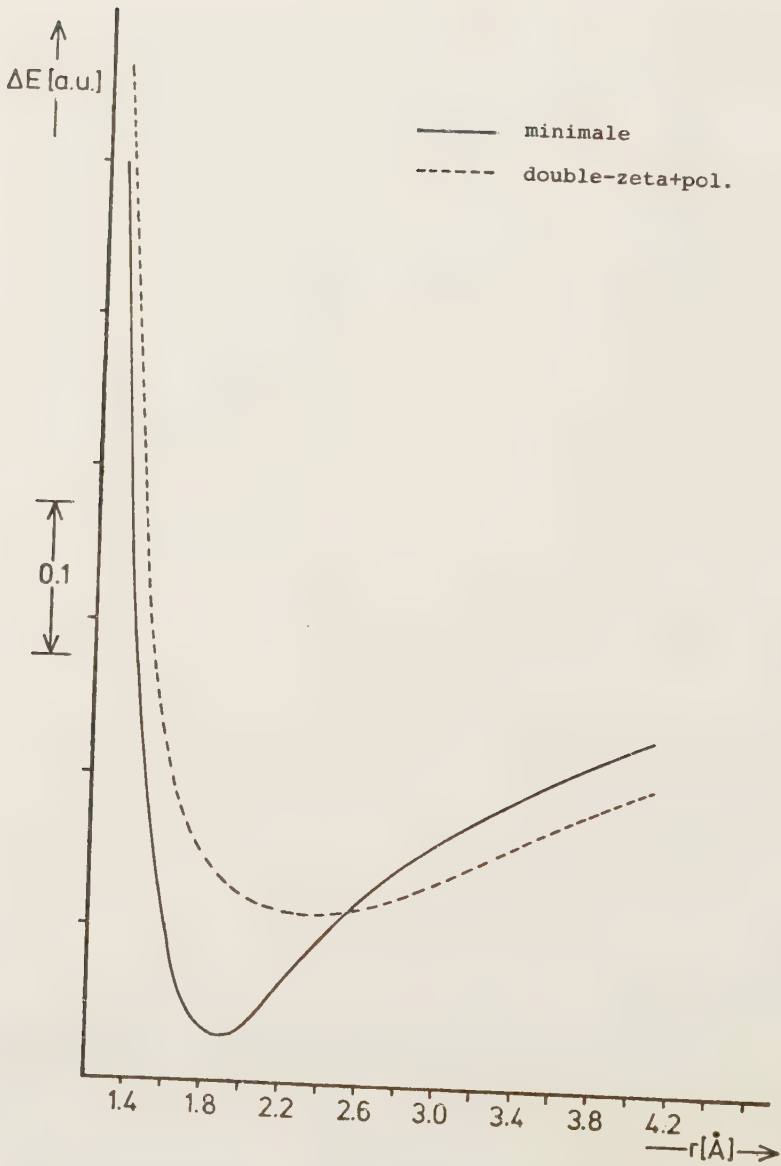


Abbildung (18): Diatomares Nickel
Potentialkurve der Konfiguration (a), berechnet
mit minimaler und erweiterter Basis

Diatomares Nickel

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS

r(A)	minimale Basis		double-zeta+pol.-Basis	
	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.3	-3007.775715	1.961660	-3012.415954	1.999686
1.5	-3008.190335	1.962523	.791852	2.000400
1.7	.323988	1.962953	.909399	2.000640
1.9	.346396	1.963098	.946016	2.000739
2.1	.326797	1.963099	.959722	2.000823
2.3	.296111	1.963062	.966323	2.000923
2.5	.267474	1.963038	.965663	2.001006
2.7	.243953	1.963031	.959149	2.001069
2.9	.224658	1.963035	.949024	2.001115
3.1	.208235	1.963042	.937141	2.001148
3.3	.193757	1.963049	.924719	2.001172
3.5	.180637	1.963053	.912461	2.001188
3.7	.168479	1.963055	.900634	2.001196
3.9	.157035	1.963053	.889583	2.001208
4.1	.146180	1.963049	.879056	2.001213
10000.	-3007.974192	1.962927	.675530	2.001146

Tabelle (28)

Diatomares Nickel

Konfiguration (b): $6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS, minimaler Funktionensatz

r(A)	E(au)	-V/T
1.3	-3007.694641	1.963519
1.5	-3008.119657	1.964702
1.7	.325405	1.965658
1.9	.472661	1.966133
2.1	.558702	1.966344
2.3	.611232	1.966497
2.5	.645174	1.966610
2.7	.668087	1.966694
2.9	.684058	1.966756
3.1	.695397	1.966801
3.3	.703500	1.966833
3.5	.709282	1.966857
3.7	.713387	1.966875
3.9	.716279	1.966889
4.1	.718300	1.966899
10000.	.722676	1.966929

Tabelle (29)

IV.2.9. Diatomares Kupfer

Diatomares Kupfer wurde bereits im Jahre 1960 von ACKERMAN, DROWART und STAFFORD⁷⁹⁾ massenspektroskopisch untersucht. Die Autoren bestimmten den interatomaren Abstand zu 2.34 Å, die Schwingungskonstante $\omega_e = 266.1 \text{ cm}^{-1}$ war bereits von RUAMPS^{80,81)} abgeschätzt worden. Eine zwei Jahre später von BARROW und TRAVIS⁷⁷⁾ durchgeführte Rotationschwingungsanalyse des B-X-Bandensystems im Absorptionsspektrum von Cu_2 ergab einen etwas geringeren Gleichgewichtsabstand (2.219 Å). Die Frage der Multiplizität des Grundterms von diatomaren Kupfer ist unstrittig, da atomares Kupfer eine gefüllte 3d-Schale besitzt, so daß das Kupfermolekül durch die Paarung der 4s-Elektronen zustande kommt.

Aufgrund seiner einfachen Elektronenstruktur diente das Kupferdimer einer Reihe theoretischer Untersuchungen^{86,91-94)} als Modell zur Beschreibung der chemischen Bindung in Metallclustern. Wie Tabelle (31) entnommen werden kann, bediente man sich dabei - mit unterschiedlichem Erfolg - eines breiten Spektrums semiempirischer Methoden. Insbesondere die Arbeiten von CLARKE et al.⁹²⁾, ANDERSON⁹³⁾ und BAETZOLD⁹¹⁾ zeigten, daß das EHMO-Verfahren, bei geeigneter Parametrisierung sowie unter Hinzunahme der CUSACHSschen Näherung, den anderen semiempirischen Methoden bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse in diatomaren Übergangsmetallen überlegen ist. Jedoch liefern nahezu alle semiempirischen Verfahren für Cu_2 Schwingungskonstanten, die 50-100% über dem experimentellen Wert liegen.

RHF-Rechnungen ohne Vorgabe einer Orbitalbesetzung konvergieren im gesamten, betrachteten Bereich des interatomaren Abstandes zur Grundzustandskonfiguration: $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$. Für diese geschlossene Schale wurden symmetrieadaptierte Rechnungen mit minimaler, double-zeta und erweiterter Basis sowie einer minimalen, für die atomare Konfiguration $3d^9 4s^2$ optimierten Basis durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen (32) und (33) zusammengefaßt, die mit den Basissätzen unterschiedlicher Qualität berechneten Potentialkurven sind in Abbildung (19) relativ zur Dissoziationsenergie dargestellt. Diese entspricht - wie sich durch Vergleich der RHF-Wellenfunktion von Cu_2 mit den entsprechenden atomaren Rechnungen ergibt - einer Linearkombination von atomaren und einfach-ionischen Zuständen:

$$Cu^O(3d^{10}4s^1) + \frac{1}{2} \cdot [Cu^+(3d^{10}4s^0) + Cu^-(3d^{10}4s^2)] \quad (72)$$

Die mit den verschiedenen Basissätzen berechneten Moleküldaten können Tabelle (31) entnommen werden. Beim Übergang von der minimalen zur erweiterten Basis verringert sich der Bindungsabstand um etwa 0.15 Å; dieser Effekt wird zum größten Teil durch die Relaxation der Basis hervorgerufen, die Erweiterung der Basis um zwei 4p-Polarisationsfunktionen hat einen geringeren Anteil als erwartet. (Für eine eingehende Diskussion wird auf das Kapitel "Basissatzeffekte" verwiesen.) Der nicht-empirisch ermittelte Bindungsabstand befindet sich in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Die

Cu-Cu-Einfachbindung ist erheblich kürzer, als man es aus dem kovalenten Einfachbindungsradius für Kupfer (1.35 Å) erwarten würde. Diese Beobachtung wurde auch für diatomares Silber und Gold gemacht⁷⁷⁾, sie ist auf die starke 7σ -Bindung zurückzuführen. Während die Erweiterung der Basis um zwei Polarisationsfunktionen den Gleichgewichtsabstand im geringeren Maße beeinflusst als die Relaxation der Kontraktion, verhält es sich für die Schwingungskonstante genau umgekehrt: Der Zuwachs um 30 cm^{-1} wird allein durch die Polarisationsfunktionen hervorgerufen. Aus den berechneten Moleküldaten lassen sich die Hartree-Fock-Grenzwerte zu $r_e = 2.30 \pm 0.05\text{ Å}$ und $\omega_e = 230 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ abschätzen. Das Ionisierungspotential von diatomarem Kupfer ist bislang unbekannt, es dürfte jedoch etwa 6.5-7.0 eV betragen.

Für den double-zeta+polarization-Basisatz wurde eine Populationsanalyse durchgeführt. Die prozentualen Anteile der s-, p- und d-Elektronen an der Bindung ($7\sigma_g$ -Orbital) sind in der Tabelle (30) den von CLARKE et al.⁹²⁾ in der Extended Hückel-Näherung ermittelten Werten gegenübergestellt:

$7\sigma_g$	s	p	d
EHMO	91%	2%	7%
nichtemp.	96.2%	2.35%	1.45%

Tabelle (30): Populationsanalyse des $7\sigma_g$ -Orbitals

Die Ergebnisse zeigen, daß der $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand diatomaren Kupfers bereits mit einem minimalen Basissatz recht gut beschrieben werden kann. In Übereinstimmung mit der semiempirischen Arbeit von CLARKE kann festgestellt werden, daß das Kupfermolekül eine stabile σ -Bindung besitzt, die im wesentlichen durch die Überlappung der atomaren 4s-Orbitale zustandekommt.

Konfig./Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$	Bestimmung
— / $1\Sigma_g^+$	2.219	—	264.5	—	absorptionsspektr.
— / $1\Sigma_g^+$	2.34	—	266.1	—	massenspektr.
— / $1\Sigma_g^+$	1.75	8.5	450	—	semiemp. (EHMO)*)
	2.1	9.21	390	—	semiemp. (EHMO)**)
	3.0	7.21	510	—	semiemp. (EHMO)***)
— / $1\Sigma_g^+$	1.59	—	—	—	semiemp. (VB)
(a) / $1\Sigma_g^+$	2.0	13.45	—	—	semiemp. (EHMO)IV*)
	1.46	12.91	—	—	semiemp. (EHMO)*)
	1.46	9.17	—	—	semiemp. (EHMO)V*)
	2.50	7.56	—	—	semiemp. (EHMO)VI*)
	2.22	6.7	—	—	semiemp. (EHMO)VII*)
(a) / $1\Sigma_g^+$	2.22	—	325	—	semiemp. (Hellm.- Feynman)
	2.26	—	320	—	semiemp. (Hellm.- Feynman)
(a) / $1\Sigma_g^+$	2.54	5.7	160	0.7	nichtemp. VIII*)
	2.45	6.0	160	0.9	nichtemp. IX*)
	2.40	6.1	190	0.9	nichtemp. X*)
	2.41	5.2	200	0.7	nichtemp. XI*)

Tabelle (31): Molekulare Daten für diatomares Kupfer

Konfiguration (a): $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

*) WOLFSBERG-HELMHOLZ-Näherung: $H_{ij} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot S_{ij} \cdot (H_{ii} + H_{jj})$

**) CUSACHS-Näherung: $H_{ij} = \frac{1}{2} \cdot S_{ij} \cdot (k - |S_{ij}|) \cdot (H_{ii} + H_{jj})$

***) $\beta^0 = -1.0 \text{ eV}$

IV*) MULLIKENSche Näherung: $H_{ij} = k \cdot S_{ij}$

V*) BALLHAUSEN-GRAY-Näherung: $H_{ij} = k \cdot S_{ij} \cdot (H_{ii} H_{jj})^{1/2}$

VI*) CUSACHS; VOIP (eV): (3d)=-13.50, (4s)=-6.45, (4p)=-2.94
Orbitalexponenten: $\xi(d)=4.4, \xi(s)=1.46, \xi(p)=1.46$

VII*) CUSACHS, VOIP wie (VI), jedoch Exponenten:
 $\xi(d)=3.16, \xi(s)=1.75, \xi(p)=1.75$

VIII*) minimale Basis

IX*) double-zeta-Basis

X*) double-zeta+polarization-Basis

XI*) minimale Basis, für atomare Konfiguration $3d^9 4s^2$
optimiert

Anmerkungen zu Tabelle (31)

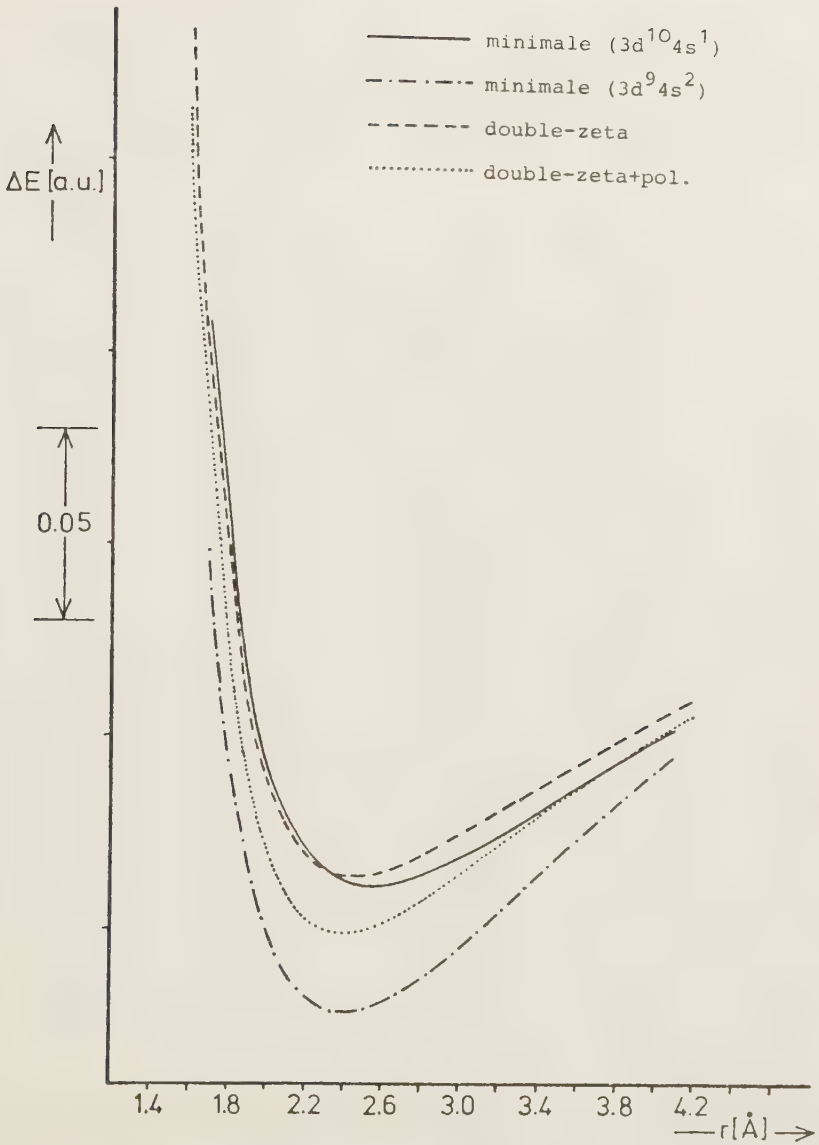


Abbildung (19): Diatomares Kupfer
 Potentialkurve des Grundzustandes, berechnet
 mit verschiedenen Basissätzen

Diatomares Kupfer

Konfiguration: $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS

r(A)	minimale Basis ^{*)}		minimale Basis ^{**)}	
	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.3	-3271.635615	1.962423	-3271.594197	1.961921
1.5	-3271.205559	1.963002	-3272.110262	1.962385
1.7	.429575	1.963612	.313397	1.962642
1.9	.521432	1.963937	.393423	1.962739
2.1	.558946	1.964110	.423155	1.962752
2.3	.573082	1.964203	.432264	1.962738
2.5	.576836	1.964258	.432479	1.962719
2.7	.575724	1.964294	.428172	1.962697
2.9	.572105	1.964319	.421226	1.962675
3.1	.567089	1.964337	.412737	1.962655
3.3	.561286	1.964350	.403459	1.962637
3.5	.555073	1.964358	.393928	1.962625
3.7	.548701	1.964363	.384505	1.962618
3.9	.542347	1.964365	.375421	1.962617
4.1	.536133	1.964365	.366817	1.962620
10000.	.438087	1.964284	.261933	1.962749

Tabelle (32)

*) Basis optimiert für $3d^{10}4s^1$

**) Basis optimiert für $3d^94s^2$

Diatomares Kupfer

Konfiguration: $7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS

r(A)	double-zeta Basis		double-zeta+pol.-Basis	
	E (au)	-V/T	E (au)	-V/T
1.3	-3276.702098	1.998045	-3276.725354	1.998140
1.4	-3277.046785	1.998620	-3277.069406	1.998709
1.5	.259037	1.998987	.281261	1.999072
1.6	.392215	1.999228	.414045	1.999308
1.7	.476791	1.999388	.498114	1.999466
1.8	.530703	1.999497	.551374	1.999572
1.9	.564909	1.999572	.584826	1.999644
2.0	.586318	1.999624	.605442	1.999693
2.1	.599371	1.999661	.617702	1.999727
2.2	.606946	1.999687	.624493	1.999750
2.3	.610915	1.999706	.627685	1.999766
2.4	.612505	1.999720	.628499	1.999777
2.5	.612518	1.999731	.627734	1.999786
2.6	.611481	1.999740	.625919	1.999792
2.7	.609738	1.999747	.623401	1.999795
2.8	.607519	1.999752	.620411	1.999798
2.9	.604979	1.999756	.617107	1.999800
3.0	.602226	1.999760	.613602	1.999802

double-zeta Basis			double-zeta+pol.-Basis	
r(A)	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
3.1	-3277.599334	1.999763	-3277.609975	1.999803
3.2	.596356	1.999766	.606286	1.999803
3.3	.593326	1.999768	.602576	1.999804
3.4	.590269	1.999770	.598875	1.999804
3.5	.587207	1.999772	.595209	1.999804
3.6	.584155	1.999773	.591598	1.999803
3.7	.581131	1.999774	.588058	1.999803
3.8	.578149	1.999775	.584605	1.999803
3.9	.575221	1.999775	.581250	1.999802
4.0	.572356	1.999776	.577999	1.999802
4.1	.569561	1.999776	.574859	1.999801
4.2	.566839	1.999776	.571830	1.999800
10000.	.476488	1.999736	.477443	1.999755

Tabelle (33)

IV.2.10. Diatomares Zink

Die Existenz eines Zinkdimers konnte erstmals im Jahre 1931 absorptions- und emissionsspektroskopisch nachgewiesen werden⁸²⁾. In dieser und den darauffolgenden, absorptionspektroskopischen Arbeiten⁸³⁾ wurde die Dissoziationsenergie von Zn_2 auf 0.25 ± 0.03 eV abgeschätzt. Dieser Wert wurde auch durch die Messung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Zinkdampf⁸⁴⁾ bestätigt. Durch Anpassung der SUTHERLAND-Funktion an die gemessenen Viskositätsdaten wurde unter der Annahme von LENNARD-JONES-Wechselwirkungspotentialen ein Gleichgewichtsabstand von $r_e = 2.35 \pm 0.08$ Å bestimmt.

Den Dimeren von Zink, Cadmium und Quecksilber gilt in neuerer Zeit ein zunehmendes theoretisches Interesse, da sie einen nahezu repulsiven Grundzustand besitzen, während die aus den einfach angeregten Konfigurationen resultierenden Zustände fast alle bindend sind, so daß diese Moleküle als mögliche Lasermaterialien in Frage kommen. Die erste theoretische Berechnung der Potentialkurve des $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustandes wurde von CLARKE et al.⁸⁵⁾ auf dem EHMO-Niveau durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß mit den von CLEMENTI⁶⁸⁾ ermittelten Hartree-Fock-Atomorbitalenergien keine Bindung erzielt werden konnte. Eine Absenkung der 4p-Orbitalenergie um 1.3 eV ergab jedoch eine vernünftige Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Autoren schließen daher, daß das Zn_2 -Molekül eine σ -Bindung besitzt, welche durch Wechselwirkung des niedrigliegenden 4p-Orbitals mit dem 4s-Orbi-

tal stabilisiert wird. Parallel zu den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten, nichtempirischen Hartree-Fock-Rechnungen über Zn_2 wurde von HAY, DUNNING und RAFFENETTI⁹⁵⁾ eine ebenfalls nichtempirische Untersuchung publiziert, in der ein Teil der Korrelationseffekte durch eine Valenz-POL-CI berücksichtigt wurde. RAFFENETTI et al. fanden ein sehr flaches Van der Waals-Minimum ($D_e=0.05$ eV, $\omega_e=27$ cm⁻¹) mit einem Gleichgewichtsabstand von $r_e=4.12$ Å.

Atomares Zink weist eine geschlossene Schale auf, somit konvergieren Hartree-Fock-Rechnungen ohne Symmetrieblockung für diatomares Zink unabhängig vom interatomaren Abstand zu der ebenfalls geschlossenen Schale: $7\sigma_g^{27}\sigma_u^{23}\pi_u^{43}\pi_g^{41}\delta_g^{41}\delta_u^{4}$. Für diese Konfiguration wurden SCF-Rechnungen mit minimaler, double-zeta-, double-zeta+polarization-Basis sowie Rechnungen mit nicht kontrahierten Basissätzen mit und ohne Polarisationsfunktionen durchgeführt. Ferner wurde die double-zeta+polarization-Basis um weitere zwei diffuse Valenzfunktionen, welche für das Zinkmolekül optimiert wurden, erweitert, um den Einfluß einer zusätzlichen Basisvergrößerung zu studieren. Da diese Ergebnisse bereits publiziert wurden¹⁰¹⁾, sei hier nicht näher auf das Problem der Basiswahl und Optimierung eingegangen. Die Ergebnisse der Hartree-Fock-Rechnungen können den Tabellen (35)-(37) entnommen werden, die entsprechenden Potentialkurven sind in Abbildung (20) relativ zu der Dissoziationsgrenze eingetragen. Um einen Vergleich mit künftigen Molekularstrahlexperimenten zu ermöglichen, wurden die berechneten Potentialkurven durch

die Exponentialfunktion $A \cdot \exp(-B \cdot r)$ angenähert. Die für die verschiedenen Bereiche des interatomaren Abstandes erhaltenen Werte der Potentialparameter A und B sind in Tabelle (38) aufgeführt.

Es zeigt sich, daß auf dem Hartree-Fock-Niveau kein Minimum der Potentialkurve erhalten wird, die Bindung im Zinkdimer daher nicht - wie von CLARKE et al. angenommen - allein durch die Stabilisierung des $7\sigma_g$ -Niveaus aufgrund der Wechselwirkung mit dem $4p$ -Orbital beschrieben werden kann. Für das Zustandekommen des Van der Waals-Minimum müssen daher Korrelationseffekte verantwortlich gemacht werden¹⁰²⁾. Die von RAFFENETTI et al. berechneten Moleküldaten sind jedoch in sehr schlechter Übereinstimmung mit dem Experiment. Zwar besteht kein Zweifel daran, daß - wie von den Autoren diskutiert wird - aufgrund der limitierten Konfigurationswechselwirkung nicht die volle Dissoziationsenergie erhalten werden kann, unbefriedigend ist vielmehr der um fast 2 Å zu große Gleichgewichtsabstand. Diese viel zu große Bindungslänge resultiert nämlich - wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen - in erster Linie aus der Überkontraktion der verwendeten Basis und nicht allein aus der Unvollständigkeit der Konfigurationswechselwirkung: Für den Bereich $1.9 \text{ Å} \leq r \leq 3.0 \text{ Å}$ des interatomaren Abstands verläuft die mit der double-zeta+polarization-Basis auf dem Hartree-Fock-Niveau berechnete Potentialkurve weniger steil als jene von RAFFENETTI, die unter Einschluß einer Konfigurationswechselwirkung erhalten wurde.

Um das Zinkmolekül hinreichend beschreiben zu können, ist es daher notwendig, eine Basis von mindestens double-zeta+polari-
zation-Größe zu wählen sowie eine Konfigurationswechselwirkung unter Einschluß der Zweielektronenanregung ($4s_1 \longrightarrow 4p_1, 4s_2 \longrightarrow 4p_2$) durchzuführen.

Term	r_e (Å)	IP (eV)	ω_e (cm ⁻¹)	D_e (eV)	Bestimmung
$1\Sigma_g^+$	2.35	—	—	0.25	Viskositätsmessung
$1\Sigma_g^+$	2.6	7.1	100	0.36	semiemp. (EHMO)
$1\Sigma_g^+$	4.12	—	27	0.05	nichtemp. (POL-CI)
$1\Sigma_g^+$	—	6.1 [*])	—	—	nichtemp. ^{**) (EHMO)}

Tabelle (34): Molekulare Daten für diatomares Zink

^{*}) für $r=2.5$ Å

^{**) double-zeta+polarization-Basis}

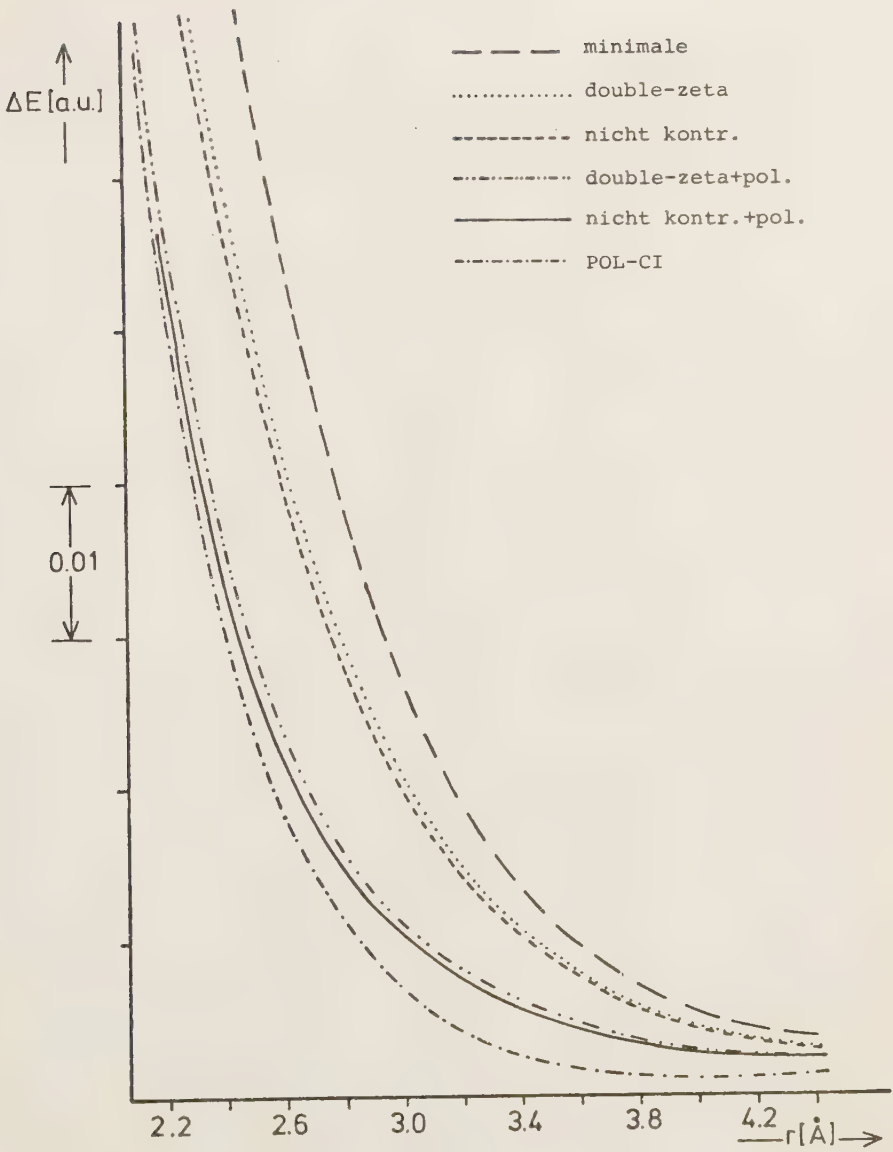


Abbildung (20): Diatomares Zink
Potentialalkurve des Grundzustandes, berechnet
mit verschiedenen Basissätzen

Diatomares Zink

Konfiguration: $7\sigma_g^2 7\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS, minimaler Funktionensatz

r(A)	E(au)	-V/T
1.3	-3548.929101	1.964226
1.4	-3549.280401	1.964802
1.5	.503825	1.965190
1.6	.650371	1.965453
1.7	.749497	1.965632
1.8	.818695	1.965755
1.9	.868603	1.965840
2.0	.905819	1.965902
2.1	.934488	1.965948
2.2	.957214	1.965985
2.3	.975639	1.966016
2.4	.990816	1.966043
2.5	-3550.003441	1.966068
2.6	.014004	1.966089
2.7	.022865	1.966109
2.8	.030303	1.966126
2.9	.036545	1.966142
3.0	.041774	1.966156
3.1	.046146	1.966168
3.2	.049794	1.966179
3.3	.052833	1.966189
3.4	.055359	1.966198

$r(\text{\AA})$	$E(\text{au})$	$-V/T$
3.5	-3550.057455	1.966206
3.6	.059191	1.966213
3.7	.060627	1.966219
3.8	.061811	1.966224
3.9	.062788	1.966229
4.0	.063591	1.966233
4.1	.064249	1.966237
4.2	.064789	1.966240
4.3	.065231	1.966243
4.4	.065591	1.966245
4.5	.065885	1.966247
4.6	.066125	1.966249
4.7	.066319	1.966250
4.8	.066477	1.966251
10.	.067133	1.966255
100.	.067133	1.966256
1000.	.067133	1.966257

Tabelle (35)

Diatomares Zink

Konfiguration: $7\sigma_g^2 7\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS

r(A)	double-zeta Basis		nicht kontr. Basis	
	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
1.3	-3554.218936	1.998314		
1.4	.567421	1.998799		
1.5	.789425	1.999106		
1.6	.935300	1.999306		
1.7	-3555.033754	1.999439		
1.8	.101827	1.999530		
1.9	.150062	1.999594		
2.0	.185156	1.999639		
2.1	.211395	1.999673		
2.2	.231521	1.999699	-3555.446198	1.999858
2.3	.247308	1.999719		
2.4	.259917	1.999735		
2.5	.270135	1.999748		
2.6	.278510	1.999759	.487562	1.999911
2.7	.285433	1.999769		
2.8	.291187	1.999776		
2.9	.295981	1.999783		
3.0	.299976	1.999788	.506737	1.999936
3.1	.303300	1.999794		
3.2	.306065	1.999797		

double-zeta Basis			nicht kontr. Basis	
r(A)	E(au)	-V/T	E(au)	-V/T
3.3	-3555.308366	1.999801		
3.4	.310281	1.999805	-3555.516328	1.999950
3.5	.311878	1.999807		
3.6	.313209	1.999809		
3.7	.314317	1.999812		
3.8	.315237	1.999814	.521041	1.999958
3.9	.315997	1.999815		
4.0	.316622	1.999817		
4.1	.317133	1.999818		
4.2	.317549	1.999819	.523382	1.999963
4.4	.318159	1.999820		
4.6	.318553	1.999821	.524236	1.999965
4.8	.318806	1.999822		
10000.	.319261	1.999823	.524920	1.999972

Tabelle (36)

Diatomares Zink

Konfiguration: $7\sigma_g^2 7\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$

Basis: WACHTERS

double-zeta+Pol. Basis			nicht kontr.Basis(+Pol.F.)	
r (A)	E (au)	-V/T	E (au)	-V/T
1.4	-3554.599540	1.998880		
1.6	.972399	1.999392		
1.8	-3555.139698	1.999621		
2.0	.220819	1.999731		
2.2	.262956	1.999787	-3555.471861	1.999902
2.4	.286124	1.999818		
2.6	.299369	1.999835	.506163	1.999948
2.8	.307169	1.999844		
3.0	.311897	1.999849	.517745	1.999964
3.2	.314864	1.999853		
3.4	.316832	1.999854	.522342	1.999969
3.6	.318220	1.999857		
3.8	.319220	1.999858	.524621	1.999973
4.0	.319915	1.999859		
4.2	.320365	1.999860	.525799	1.999974
4.4	.320632	1.999861		
4.6	.320776	1.999861	.526150	1.999975
4.8	.320845	1.999860		
10000.	.320877	1.999861	.526240	1.999982

Tabelle (37)

Bereich R(A)	minimale Basis		double-zeta Basis		double-zeta+Pol. Basis	
	A (eV)	B (1/A)	A (eV)	B (1/A)	A (eV)	B (1/A)
1.3 - 1.5	3087.527	3.5441	3528.704	3.6726	4459.151	3.8706
1.6 - 2.2	702.722	2.5653	949.150	2.8073	1548.924	3.1851
2.2 - 2.6	164.788	1.8224	167.998	1.9341	383.217	2.4989
3.8 - 4.8	420.434	2.0966	396.403	2.1554	.19 $\cdot 10^9$	5.7870

Tabelle (38): Parameter der Schmiegefunktion $A \cdot \exp(-B \cdot r)$

IV.3. Vergleichende Übersicht der berechneten molekularen Daten

In den Tabellen (39) und (40) sind die mit minimaler und erweiterter Basis berechneten molekularen Daten der homonuklearen, zweiatomigen Moleküle der ersten Übergangsreihe zusammengestellt. Wie man der Aufstellung entnehmen kann, unterliegen die mit minimaler Basis berechneten Ionisierungspotentiale großen Schwankungen. Hingegen sind die mit double-zeta+polarization-Basissätzen erhaltenen Ionisierungsenergien - ausgenommen jene von Ni_2 - nahezu unabhängig vom jeweils betrachteten Molekül und betragen etwa 5-6 eV. Die interatomaren Abstände und die Schwingungskonstanten korrelieren gut mit der Bindungsordnung der Elektronenkonfiguration. Innerhalb der Übergangsreihe nimmt der für eine gegebene Bindungsordnung berechnete Gleichgewichtsabstand von Sc_2 zu Mn_2 hin ab und von Fe_2 an wieder etwas zu. Diese Beobachtung befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen: Die Größe der empirisch bestimmten, kovalenten Einfachbindungsradien weist denselben Verlauf innerhalb der ersten Zwischenperiode auf.

Molekül	Konfiguration	Bindungs- ordnung	r_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	IP (eV)
Sc ₂	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 2\pi_u^4 2\pi_g^4$	1	2.94	220	4.68
	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$	3	1.92	800	3.67
Ti ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$	4	1.74	930	1.54
V ₂	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$	3	1.81	650	4.91
	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$	5	1.53	900	2.13
Cr ₂	$6\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$	4	1.48	1100	3.63
	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$	6	1.45	1250	3.35
Mn ₂	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$	5	1.39	940	5.36
Fe ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	4	1.52	930	3.91
Co ₂	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	1	2.75	180	2.26
	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	3	1.68	870	5.62
Ni ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	2	1.89	510	0.29
Cu ₂	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	1	2.54	160	5.66

Tabelle (39): Zusammenstellung der molekularen Daten
(berechnet mit minimaler Basis)

Molekül	Konfiguration	Bindungs- ordnung	r_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	IP (eV)
Sc ₂	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 2\pi_u^4 2\pi_g^4$	1	3.05	210	5.54
	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$	3	2.22	360	5.17
Ti ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4$	4	1.87	580	5.17
Cr ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4$	6	1.56	750	5.16
Fe ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 2\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	4	1.58	660	5.88
Ni ₂	$7\sigma_g^2 5\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	2	2.38	240	3.42
Cu ₂	$7\sigma_g^2 6\sigma_u^2 3\pi_u^4 3\pi_g^4 1\delta_g^4 1\delta_u^4$	1	2.40	190	6.11

Tabelle (40): Zusammenstellung der molekularen Daten
(berechnet mit erweiterter Basis)

IV.4. Basissatzeffekte

Den Einfluß, den die Größe und die Art einer Basis auf die nichtempirisch bestimmten Werte ausübt, bezeichnet man als Basissatzeffekt. Im Interesse einer physikalisch relevanten Beschreibung der betrachteten Systeme ist es vonnöten, diese Basissatzeffekte zu erkennen und sie möglichst klein zu halten. Von besonderer Bedeutung ist die Auswirkung der Kontraktionsrelaxation sowie der Basiserweiterung auf die berechneten molekularen Daten.

In Tabelle (41) sind für verschiedene homonukleare Übergangsmetalldimere die mit den Basissätzen unterschiedlicher Güte erhaltenen Gleichgewichtsabstände und Schwingungskonstanten

		minimale		double-zeta		double-zeta+pol.	
Molekül	Bindungs- ordnung	r _e	ω _e	r _e	ω _e	r _e	ω _e
Sc ₂	1	2.94	220	2.91	260	3.05	210
	3	1.92	800			2.22	360
Ti ₂	4	1.74	930	1.87		580	
Cr ₂	6	1.45	1250	1.56		750	
Fe ₂	4	1.52	930	1.58		660	
Ni ₂	2	1.89	510	2.38		240	
Cu ₂	1	2.54	160	2.45	160	2.40	190

Tabelle (41): Einfluß der Basis auf die molekularen Daten

wiedergegeben. Da nur für diatomares Scandium und Kupfer Ergebnisse mit einer double-zeta-Basis vorliegen, läßt sich der Einfluß der Basisrelaxation nicht verallgemeinernd diskutieren, zumal er sich für die beiden Moleküle entgegengesetzt auswirkt: Für das Scandiummolekül ergibt sich eine Erhöhung der Schwingungskonstante um 20%, während der Gleichgewichtsabstand nahezu unbeeinflußt bleibt, hingegen bewirkt die Verringerung des Kontraktionsgrades für Cu_2 eine Erniedrigung des Gleichgewichtsabstandes um etwa 0.1 Å, während die Schwingungskonstante unverändert bleibt.

Beim Vergleich der mit minimaler sowie erweiterter Basis bestimmten molekularen Daten fällt zunächst auf, daß für Ni_2 die berechneten Bindungslängen erheblich stärker als bei den anderen Übergangsmetallclustern differieren. Wie man Tabelle (27) auf Seite 112 entnimmt, ist das mit der minimalen Basis berechnete Ionisierungspotential im Falle des diatomaren Nickels sehr klein, so daß es naheliegt, die große Abweichung der Gleichgewichtsabstände auf die schlechte Beschreibung der Bindungsverhältnisse durch die minimale Basis zurückzuführen. Das Nickelcluster kann daher nicht in die Diskussion der Basissatzeffekte einbezogen werden. Für die übrigen Übergangsmetallmoleküle ist der Einfluß der Basiserweiterung von zwei Fakten abhängig:

- a) der Bindungsordnung: Die Bindungslänge wird umso schwächer, die Schwingungskonstante umso stärker beeinflusst, je höher die Bindungsordnung ist

- b) der Position des jeweiligen Elementes innerhalb der Übergangsreihe: Sind die d-Niveaus des Metallatoms nicht vollständig gefüllt, so bewirkt eine Basiserweiterung eine Vergrößerung des interatomaren Abstandes, und zwar ist der Einfluß umso stärker, je geringer die Zahl der d-Elektronen ist. Besitzt das Element hingegen eine vollständig gefüllte d-Schale (Cu und Zn), so resultiert aus der Erweiterung der Basis eine Verringerung der Bindungslänge.

Die unterschiedlichen Einflüsse von Basisrelaxation und Basiserweiterung seien am Beispiel des diatomaren Kupfers dargestellt. Abbildung (21) zeigt den Verlauf der Energie des $7\sigma_g$ -Orbitals von Cu_2 , welches für die Bindung wesentlich ist, für die verschiedenen Basissätze in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand. Wie man erkennt, wird das $7\sigma_g$ -Orbital durch die Relaxation von maximaler (minimale Basis) zur double-zeta-Kontraktion stabilisiert, was sich in einer um 0.1 Å verringerten Bindungslänge manifestiert. Die Form der Kurve $\epsilon(r)$ wird jedoch kaum beeinflusst. Daraus ergeben sich nahezu identische Potentialkurven (vgl. Abbildung (19)) mit gleicher Schwingungskonstante. Die Erweiterung der Basis um zwei 4p-Gaußfunktionen bringt nur eine Erniedrigung der $7\sigma_g$ -Orbitalenergie im Bereich 2.3 Å - 2.9 Å mit sich, entsprechend verringert sich der Gleichgewichtsabstand nur noch um 0.05 Å. Hingegen vergrößert der Einfluß der Polarisationsfunktionen die Steigung der $\epsilon(r)$ -Kurve, was sich in einer höheren Schwingungskonstante äußert.

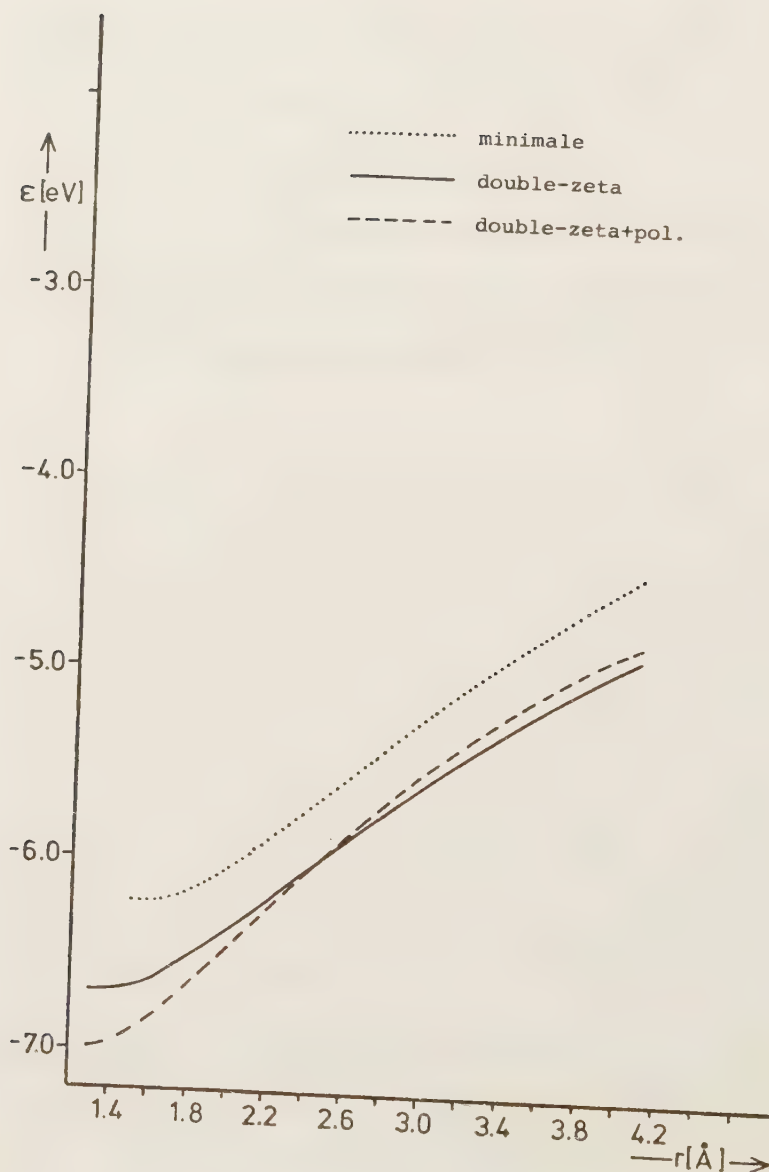


Abbildung (21): Verlauf der $7\sigma_g$ -Orbitalenergie von Cu_2 in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand

Eine Diskussion der oben erläuterten Basissatzeffekte wurde für das Zinkmolekül bereits in der Publikation¹⁰¹⁾ gegeben. Bei der Behandlung der sehr schwachen Wechselwirkung von Atomen mit geschlossenen Schalen mittels der Supermolekülmethode tritt unter Umständen zusätzlich zu den bisher erwähnten Effekten der sogenannte "Superpositionsfehler"¹⁰²⁻¹⁰⁶⁾ auf. Definiert man die Hartree-Fock-Wechselwirkungsenergie gemäß

$$E_{\text{WW}}(r) = E_{\text{AB}}^{\text{SCF}}(r) - [E_{\text{A}}^{\text{SCF}}(\infty) + E_{\text{B}}^{\text{SCF}}(\infty)] \quad (73)$$

$E_{\text{AB}}^{\text{SCF}}(r)$: Gesamt-SCF-Energie der wechselwirkenden Systeme A und B im Abstand r

$E_{\text{A}}^{\text{SCF}}(\infty)$, $E_{\text{B}}^{\text{SCF}}(\infty)$: SCF-Energie der isolierten Systeme A und B

so resultiert ein Basissuperpositionsfehler aufgrund der Tatsache, daß die SCF-Energie des Supersystems AB mit einer größeren Basis berechnet wurde als die der getrennten Systemkomponenten A und B. Bei Annäherung der Systeme A und B verbessert nämlich zunehmend die Basis des Monomers A jene von B, bzw. umgekehrt, so daß eine falsche Wechselwirkungsenergie erhalten wird. Der Fehler ist umso größer, je unvollständiger (kleiner) die verwendeten Basissätze von A und B sind. So fand RANSIL¹⁰⁶⁾ aufgrund der Verwendung einer kleinen Basis ein Minimum in der SCF-Potentialkurve von He_2 , das gemäß KESTNER¹⁰²⁾ durch Basisvergrößerung verschwand.

Die in der vorliegenden Arbeit verwandte Basis von WACHERS⁶⁵⁾ ist hinreichend groß, um den Superpositionsfehler gegenüber der repulsiven Wechselwirkung gering zu halten: Für keine Kontraktion der Basis trat ein Minimum der SCF-Energie auf. Hingegen könnte die von HAY, DUNNING und RAFFENETTI⁹⁵⁾ erhaltene, sehr geringe Van der Waals-Wechselwirkung von Zn_2 (400 cm^{-1}) zumindest zum Teil durch einen solchen Superpositionsfehler hervorgerufen sein. Dies würde auch den um 2 Å(!) zu groß berechneten Gleichgewichtsabstand erklären. Eine Klärung des Problems wird jedoch erst durch eine Variation der Basisgröße in der von HAY et al. benutzten Valenz-POL-CI-Approximation möglich sein.

V. ZUSAMMENFASSUNG

Die für die Elemente der ersten Übergangsperiode in der Literatur verfügbaren Gaußbasissätze von VEILLARD et al.⁶³⁾, BASCH et al.⁶⁴⁾ und WACTERS⁶⁵⁾ wurden in verschiedenen Kontraktionsgraden für die Atome Scandium, Mangan und Zink sowie für das Scandiummolekül verglichen. Dabei erwies sich die Basis von BASCH et al. für den Fall maximaler Kontraktion, die von WACTERS hingegen für double-zeta- sowie double-zeta + polarization-Kontraktion als die geeignetste. Da es - des besseren Vergleiches wegen - sinnvoll erschien, sämtliche Rechnungen mit einheitlicher Basis durchzuführen, wurde jener von WACTERS der Vorzug gegeben.

Mit Hilfe nichtempirischer Hartree-Fock-Rechnungen wurden anschließend die Potentiale und molekulare Daten der energetisch tiefsten geschlossenen Elektronenkonfigurationen sämtlicher homonuklearen Metalldimere der ersten Übergangsreihe bestimmt. Dabei erwies es sich als notwendig, zwei Extrapolationsmethoden (YOSHIMINE⁵⁵⁾- und $e_k^{56,57}$ -Algorithmus) in die verwendeten Programmsysteme zu implementieren, um auch im Falle großer Basissätze den SCF-Prozess zu einer konvergenten Lösung zu führen. Der Vergleich der nichtempirisch berechneten Werte mit dem Experiment sowie den bisher publizierten, semiempirischen Daten zeigte, daß die elektronischen Grundzustände der homonuklearen, zweiatomigen Übergangsmoleküle - mit Ausnahme jener des diatomaren Kobalts, Kupfers und Zinks - als offene

Schale angenommen werden können. Die Experimentatoren hatten darüber hinaus im Falle des Scandium- sowie des Vanadindimers eine geschlossene Schale in Erwägung gezogen. Hingegen war in der überwiegenden Zahl der semiempirischen Arbeiten versucht worden, die Übergangsmetalldimere durch geschlossene Schalen zu beschreiben.

Die zum Teil sehr große Diskrepanz zwischen den nichtempirisch und den semiempirisch für ein und dieselbe Konfiguration bestimmten molekularen Daten erklärt sich aus der empfindlichen Abhängigkeit der letzteren Methoden von der Wahl der Parameter. Da diese bislang jedoch weder dem Experiment zuverlässig entnommen, noch an nichtempirischen Rechnungen "geeicht" werden konnten, erfolgte die Parametrisierung oft recht willkürlich. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß z.B. die Gleichgewichtsabstände semiempirisch in nahezu allen Fällen wesentlich zu groß ermittelt wurden. Die publizierten Daten übertreffen den entsprechenden, nichtempirischen Wert bis zu 1 Å und sind in einzelnen Fällen sogar für Vier- und Fünffachbindungen größer als die Summe der PAULINGschen Einfachbindungsradien. Die nichtempirischen interatomaren Abstände zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment: Für diatomares Kupfer, das einzige zweiatomige Übergangsmetallmolekül, dessen Bindungslänge als experimentell gesichert gelten kann, beträgt die Abweichung für den mit minimaler Basis ermittelten Wert 0.25 Å; für die erweiterte Basis verringert sie

sich auf 0.15 Å. Die Schwingungskonstanten und Ionisierungspotentiale können jedoch nur mittels der erweiterten Basis hinreichend genau bestimmt werden.

Die mit den Basissätzen unterschiedlicher Güte für den repulsiven Elektronengrundzustand des Zinkdimers erhaltenen Potentialkurven konnten mit der von HAY, DUNNING und RAFFENETTI⁹⁵⁾ publizierten, nichtempirischen Valenz-POL-CI-Rechnung verglichen werden. Dem Vorgehen dieser Autoren lag die Annahme zugrunde, daß mit dieser Methode bereits bei Verwendung minimaler Basissätze die Potentialkurve des Moleküls gut beschrieben werde. Es zeigte sich jedoch, daß durch die Überkontraktion minimaler Basissätze der repulsive Charakter des Potentials übertrieben wird und dieser Fehler auch nicht durch das Valenz-CI-Verfahren wettgemacht werden kann. Für eine vernünftige Beschreibung der sehr schwachen Van der Waals-Wechselwirkung zwischen den geschlossenen Schalen der beiden Zinkatome ist daher eine Basis von mindestens double-zeta+polarization-Größe vonnöten.

Wie Anhang II entnommen werden kann, beträgt der Rechenzeitbedarf des nichtempirischen Hartree-Fock-Verfahrens bei Verwendung minimaler Basissätze nur etwa das Fünf- bis Sechsfache entsprechender CNDO/2-Rechnungen. Da es ferner bestimmte molekulare Daten exakter als die semiempirischen Methoden liefert und darüber hinaus keine Parameter enthält, welche zuvor einer

Optimierung bedürften, kann der in dieser Arbeit begangene Weg - trotz des höheren Rechenaufwandes - als ökonomischer angesehen werden, als die Vielzahl der semiempirischen Rechnungen.

Die erhaltenen Molekülorbitale und Fockmatrixelemente bilden die Grundlage künftiger Rechnungen auf der Basis der Pseudopotential- und/oder der "simulierten ab initio"-Methode an kleineren Metallclustern.

VI. ANHANG

VI.1. Symmetrieorbitale

Die angegebenen, symmetrieadaptierten Linearkombinationen sind auf eine nicht expandierte Basis von Funktionen bezogen, welche nur bezüglich ihres Symmetrieverhaltens jedoch nicht hinsichtlich der Hauptquantenzahl unterschieden werden. Die Funktionen $s, x, y, z, xx, yy, zz, xy, xz$ und yz werden im folgenden mit ϕ_1 bis ϕ_{10} bezeichnet.

1.1. Atome

a) Symmetrie: C_{4v}

irred. Darst.	Symmetrieorbital	
a_1	$\psi_1 = \phi_1$	(s)
	$\psi_2 = \phi_4$	(z)
	$\psi_3 = 1/\sqrt{2}\phi_5 + 1/\sqrt{2}\phi_6$	(x^2+y^2)
	$\psi_4 = \phi_7$	(z^2)
b_1	$\psi_5 = 1/\sqrt{2}\phi_5 - 1/\sqrt{2}\phi_6$	(x^2-y^2)
b_2	$\psi_6 = \phi_8$	(xy)
e	$\psi_7 = \phi_2$	(x)
	$\psi_8 = \phi_3$	(y)

irred. Darst. Symmetrieorbital

$$\psi_9 = \phi_9 \quad (xz)$$

$$\psi_{10} = \phi_{10} \quad (yz)$$

b) Symmetrie: O_h

irred. Darst. Symmetrieorbital

$$a_{1g} \quad \psi_1 = \phi_1 \quad (s)$$

$$\psi_2 = 1/\sqrt{3} \cdot (\phi_5 + \phi_6 + \phi_7) \quad (x^2+y^2+z^2)$$

$$t_{1u} \quad \psi_3 = \phi_2 \quad (x)$$

$$\psi_4 = \phi_3 \quad (y)$$

$$\psi_5 = \phi_4 \quad (z)$$

$$e_g \quad \psi_6 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_5 - \phi_6) \quad (x^2-y^2)$$

$$\psi_7 = 1/\sqrt{6} \cdot (-\phi_5 - \phi_6 + 2\phi_7) \quad (3z^2-r^2)$$

$$t_{2g} \quad \psi_8 = \phi_8 \quad (xy)$$

$$\psi_9 = \phi_9 \quad (xz)$$

$$\psi_{10} = \phi_{10} \quad (yz)$$

1.2. Zweiatomige, homonukleare Moleküle

Die Funktionen $s(1), s(2), x(1), x(2), y(1), y(2), z(1), \dots$ werden mit ϕ_1 bis ϕ_{20} bezeichnet. Die Indices (1) und (2) beziehen sich auf die Zentren "1" und "2". Die Bindungsachse verläuft in Richtung der x-Koordinate.

irred. Darst. (D_{2h})	Symmetrieorbital	irred. Darst. ($D_{\infty h}$)
a_g	$\psi_1 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_1 + \phi_2)$ $\psi_2 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_3 - \phi_4)$ $\psi_3 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_9 + \phi_{10})$ $\psi_4 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{11} + \phi_{12})$ $\psi_5 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{13} + \phi_{14})$	$\sigma_g(s)$ $\sigma_g(x)$ $\sigma_g(x^2)$ $\delta_g(y^2 - z^2)$
a_u	$\psi_6 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{19} - \phi_{20})$	$\delta_u(yz)$
b_{1g}	$\psi_7 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_5 - \phi_6)$ $\psi_8 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{15} + \phi_{16})$	$\pi_g(y)$ $\pi_g(xy)$
b_{1u}	$\psi_9 = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_7 + \phi_8)$ $\psi_{10} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{17} - \phi_{18})$	$\pi_u(z)$ $\pi_u(xz)$

irred. Darst. (D_{2h})	Symmetrieorbital	irred. Darst. ($D_{\infty h}$)
b_{2g}	$\psi_{11} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_7 - \phi_8)$	$\pi_g(z)$
	$\psi_{12} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{17} + \phi_{18})$	$\pi_g(xz)$
b_{2u}	$\psi_{13} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_5 + \phi_6)$	$\pi_u(y)$
	$\psi_{14} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{15} - \phi_{16})$	$\pi_u(xy)$
b_{3g}	$\psi_{15} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{19} + \phi_{20})$	$\delta_g(yz)$
b_{3u}	$\psi_{16} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_1 - \phi_2)$	$\sigma_u(s)$
	$\psi_{17} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_3 + \phi_4)$	$\sigma_u(x)$
	$\psi_{18} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_9 - \phi_{10})$	$\sigma_u(x^2)$
	$\psi_{19} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{11} - \phi_{12})$	$\delta_u(y^2 - z^2)$
	$\psi_{20} = 1/\sqrt{2} \cdot (\phi_{13} - \phi_{14})$	

VI.3. Kurzdokumentation des Programmsystems MANYATOM

PA20	Programm zur Erzeugung einer IJKL-Labeldatei
MTRTO3	EINGABE/AUSGABE-Routine
MFLOAT	Berechnung der notwendigen SCM/LCM-Speicher- kapazität
MEMORY	Anforderung der SCM/LCM-Speichermenge (COMPASS)
TIMTST	Berechnung des Rechenzeitverbrauchs (COMPASS)
ABORT	Programmabbruch mit Mitteilung im DAYFILE (COMPASS)
DUMP	DUMP-Routine für RESTART-Information
READIN	Lesen der Eingabedaten
TSTRAN	Berechnung der Symmetrietransformations- produkte
EXPAND	Expandieren der Symmetriefunktionen zu Basisfunktionen
KLIST	Berechnung der zu verpackenden Parameter
OUTLST	Umwandlung der ausgepackten Parameter
AMLIST	Generierung der IJKL-Labels
ASET	Label-Generator (COMPASS, DO-Schleifen im Befehlsregisterkeller)
SEC	Ausdrucken der laufenden CPU-Zeit
PACK	Packen der Labels (COMPASS)
UNPACK	Auspacken der Labels (COMPASS)

PA300	Programm zur Integralberechnung über s,p,d und f-Gaußfunktionen
SEC	Berechnung des Rechenzeitverbrauchs
UNPACK	Auspacken der Labels (COMPASS)
BLOCK DATA	Zuweisung der Orbitalsymbole,Konstanten,etc.
TIMTST	Abruf der CPU-Zeit (COMPASS)
ERROR	Programmabbruch mit Setzen des PSD-Registers (COMPASS)
MEMORY	Berechnung der notwendigen SCM/LCM-Speicherkapazität
RETAIN	EINGABE/AUSGABE-Routine für RESTART-Information
MEM	Anforderung der SCM/LCM-Speichermenge (COMPASS)
RDINPT	Einlesen der Eingabedaten
POINT	Berechnung der Feldadressen
TREAD	EINGABE/AUSGABE-Routine
READIN	Einlesen der Basisfunktionenspezifikation
OVLAP	Berechnung von Überlappungs- und Normierungsintegralen
GINTS	Berechnung der Parameter für GGINTS
GGINTS	Berechnung der G-Integrale
TINTS	Berechnung der T-Integrale
TWRITE	AUSGABE-Routine für Integraldatei
MSHIFT	Routine zur Dateikopierung
VINTS	Parameterberechnung für VVINTS
VVINTS	Berechnung der V-Integrale
GFUNCT	Berechnung der G-Funktion

FMCH	Approximation des Integrals $u^{2m} \exp(-xu^2)$ im Bereich 0 bis 1
GENERF	Generierung der Parameter für Integrale über f-Funktionen
SAVRGE	Berechnung der Produkte von Gaußfunktionen
MINTS	Parameterberechnung für MMINTS
MMINTS	Berechnung der M-Integrale
SPONES	Bestimmung der Integralkoeffizienten
SPINTS	Integrale über s- und p-Funktionen
LUX	Funktionsinterpolationsroutine (COMPASS)
SPDONE	Bestimmung der Integralkoeffizienten
JANUS	Funktionsinterpolationsroutine (COMPASS)
SPDINT	Integrale über s-,p- und d-Funktionen
SPDFINT	Integrale über s-,p-,d- und f-Funktionen
PA4OC	Closed-shell SCF-Programm
BLOCK DATA	Zuweisung der COMMON BLOCKS /CORE/ und /BUFFER/
HOLD	Sperren des SCM-Speicherbereichs während des Austausches der OVERLAYS
RETAIN	EINGABE/AUSGABE-Routine für eindimensionale Vektoren
MEM	Anforderung der SCM/LCM-Speichermenge (COMPASS)
TIMTST	Abruf der CPU-Zeit (COMPASS)

UNPACK	Auspacken der IJKL-Labels (COMPASS)
ERROR	Programmabbruchroutine (COMPASS)
MEMORY	Berechnung des SCM/LCM-Speicherbedarfs (COMPASS)
DSTORE	EINGABE/AUSGABE-Routine für zweidimensionale Felder
MOVY	Zeilenweises Lesen oder Schreiben eines zweidimensionalen Feldes
ADDT	EINGABE-Routine für Integraldatei
BLKDAG	Transformation der Matrix F in orthonormale Blockform, Diagonalisierung der Matrix, Berechnung der Eigenwerte und -vektoren
ORDREI	Sortieren der Eigenwerte nach der Größe
MWRITE	Drucken einer zweidimensionalen Matrix
MPUNW	Stanzen einer zweidimensionalen Matrix
MABAT	Transformation der Matrix F: $F' = Y * F * \tilde{Y}$
MMATB1	Berechnung des Matrixproduktes: $Y' = \tilde{Y} * Z$
FILLYT	EINGABE-Routine für zweidimensionales Feld
EA01B	Householder-Diagonalisierung
DATAIN	Lesen der Eingabedaten
LPOINT	Berechnung der LCM-Feldadressen
RMTRAN	EINGABE-Routine für zweidimensionales Feld
SPECS	Ausgabe der Gaußfunktionenspezifikation
RDGETC	Einlesen der Überlappungsintegrale und Erstellen der Überlappungsmatrix
JORTHN	Erstellen der zur Symmetrieblockung benötigten Matrix V: $V * G * \tilde{V} = \mathbf{1}$, G: Überlappungsm.
ORDER	Sortieren der Eigenwerte innerhalb der Symmetrieblocke

GUESS	Berechnung der SCF-Startvektoren
VECOUT	Druckroutine für eindimensionales Feld
RDSYMC	EINGABE-Routine für Symmetrieorbitalspezifikation
RDOCC	EINGABE-Routine für Orbitalbesetzungen
ANGLE	Ausgabe der atomaren Koordinaten, Bindungslängen und -winkel
CSSCF	Parameterberechnung für SCF-Routine
SCF	Durchführung der SCF-Iterationen
DISPLA	AUSGABE von Iterationsnummer, Gesamtenergie, ..
FFORM	EINGABE-Routine für Zweielektronenintegrale, Erstellung der Zweielektronenintegralmatrix
JPRINT	AUSGABE der Zweielektronenmatrix vor Anwendung von Symmetrietransformationen
SYMG	Erstellung der Fockmatrix mittels des DACRE-Algorithmus
GFORM	Erstellung der Zweielektronenmatrix (COMPASS, DO-Schleifen im Befehlsregisterkeller)
PRTL	AUSGABE von Gesamtenergie, Orbitalenergie und MOs
FMDMB	Erstellung der Dichtematrix und Extrapolation
FMEA	Berechnung und AUSGABE von kinetischer Energie, Eielektronenenergie, Zweielektronenenergie, etc. für jede Iteration
FMEXTB	Berechnung der Spur des Matrizenprodukts unter Berücksichtigung eines Vorfaktors: $c \cdot \text{tr}(D \times F)$
FINALE	Abschluß der Berechnung, AUSGABE der Rechenzeit, ENDFILE-Routine
SAVEY	Stanzroutine für zweidimensionale Matrix
DFPNCH	Ausgabe der MO-Koeffizienten auf Band

VII. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) F.F.ABRAHAM
"Homogeneous Nucleation Theory"
Academic Press, New York (1974)
- (2) J.HECHT, J.D. EVERSOLE und H.P. BROISS
J. Appl. Phys. 48, 1503 (1971)
- (3) H.J. FREUND
Ph.D. Dissertation, Cornell University (1975)
- (4) D.V. WALTON
J. Chem. Phys. 37, 2182 (1962)
- (5) F. TRAUTWEILER
Photogr. Sci. Engng. 12, 138 (1968)
- (6) J.F. HAMILTON
J. Vac. Sci. Technol. 13, 319 (1976)
- (7) R. VAN HARDEVELD und F. HARTOG
Adv. Catal. 22, 75 (1972)
- (8) J.R. ANDERSON
"Structure of Metallic Catalysts"
Academic Press, New York (1975)
- (9) P.G. CARTIER und R.R. RYE
J. Catal. 32, 88 (1974)
- (10) A.B. ANDERSON
Chem. Phys. Lett. 35, 498 (1975)
- (11) D.C. ECKSTROM, R.M. HILL, D.C. LORENTS und H.H. NAKANO
Chem. Phys. Lett. 23, 112 (1973)
- (12) R.M. HILL, D.J. ECKSTROM, D.C. LORENTS und H.H. NAKANO
Appl. Phys. Lett. 23, 373 (1973)

- (13) D.C. LORENTS, R.M. HILL und D.J. ECKSTROM
"Molecular Metal Lasers", Semiannual Tech. Rep. No.1,
Stanford Research Institute, Menlo Park, CA (1972)
- (14) D.J. ECKSTROM, R.A. GUTCHECK, R.M. HILL und D. HUETIS
"Studies of E-beam Pumped Molecular Lasers",
Semiannual Tech. Rep. No.2,
Stanford Research Institute, Menlo Park, CA (1973)
- (15) J.C. SLATER
"Quantum Theory of Atomic Structure" Band I
Mc Graw-Hill, New York (1960)
- (16) J.C. SLATER
"Quantum Theory of Atomic Structure" Band II
Mc Graw-Hill, New York (1960)
- (17) S.F. BOYS
Proc. Roy. Soc. (London) A258, 402 (1960)
- (18) S.F. BOYS und G.B. COOK
Rev. Mod. Phys. 32, 285 (1960)
- (19) C.C.J. ROOTHAAN
Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951); *ibid.* 32, 179 (1960)
- (20) A. VEILLARD
"The Logic of SCF Procedures" in
G.H.F. DIERKSEN, B.T. SUTCLIFFE und A. VEILLARD (Hrsg.)
"Computational Techniques in Quantum Chemistry and
Molecular Physics"
D. Reidel, Dordrecht-Holland (1975)
- (21) S.F. BOYS
Proc. Roy. Soc. (London) A200, 542 (1950)

- (22) V.R. SAUNDERS
"An Introduction to Molecular Integral Evaluation" in
G.H.F. DIERKSEN, B.T. SUTCLIFFE und A. VEILLARD (Hrsg.)
"Computational Techniques in Quantum Chemistry and
Molecular Physics"
D. Reidel, Dordrecht-Holland (1975)
- (23) J.L. WHITTEN
J. Chem. Phys. 44, 359 (1966)
- (24) D. DAVIS und E. CLEMENTI
J. Computational Phys. 1, 223 (1966)
- (25) H.F. SCHAEFER III
"The Electronic Structure of Atoms and Molecules"
Addison-Wesley, London (1972)
- (26) S. ROTHENBERG und H.F. SCHAEFER III
J. Chem. Phys. 54, 2764 (1971)
- (27) T.H. DUNNING
J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970)
- (28) T.H. DUNNING
Chem. Phys. Lett. 7, 423 (1970)
- (29) A. WOLF, H.-H. SCHMIDTKE, J.V. KNOP
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 48, 37 (1978)
- (30) A.J. DUKE und R.F.W. BADER
Chem. Phys. Lett. 10, 631 (1971)
- (31) D. GOUTIER, R. MACAULAY und A.J. DUKE
QCPE 10, 241 (1975)
- (32) E.B. WILSON, J.C. DECIUS und P.C. CROSS
"Molecular Vibrations"
Mc Graw-Hill, New York (1955)

- (33) M.A. MELVIN
Rev. Mod. Phys. 28, 18 (1956)
- (34) E.P. WIGNER
"Group Theory and its Application to the Quantum
Mechanics of Atomic Spectra"
Academic Press, New York (1960)
- (35) C. LE FORESTIER und O. KAHN
Comp. and Chem. 1, 13 (1976)
- (36) T.D. BOUMAN und G.L. GOODMAN
J. Chem. Phys. 56, 2478 (1972)
- (37) A.L.H. CHUNG und G.L. GOODMAN
J. Chem. Phys. 56, 4125 (1972)
- (38) K.C. TANG und C. EDMISTON
J. Chem. Phys. 52, 997 (1970)
- (39) P.D. DACRE
Chem. Phys. Lett. 7, 47 (1970)
- (40) M. ELDER
Intern. J. Quantum Chem. 7, 75 (1973)
- (41) D.B. NEUMANN, H. BASCH, R.L. KORNEGAY, L.C. SNYDER,
J.W. MOSKOWITZ, C. HORNBACH und S.P. LEIBMANN
QCPE 10, 199 (1966)
- (42) A.J. DUKE
Chem. Phys. Lett. 13, 76 (1972)
- (43) R.C. RAFFENETTI
Chem. Phys. Lett. 20, 335 (1973)
- (44) V.R. SAUNDERS und I.H. HILLIER
Intern. J. Quantum Chem. 7, 699 (1973)

- (45) C.C.J. ROOTHAAN und P.S. BAGUS
"Methods in Computational Physics" Band II
Academic Press, New York (1963)
- (46) W.B. NEILSEN
Chem. Phys. Lett. 18, 225 (1973)
- (47) N.M. WINTER und T.H. DUNNING
Chem. Phys. Lett. 8, 169 (1971)
- (48) W.R. WESSEL
J. Chem. Phys. 47, 3253 (1967)
- (49) R. CARBO, J.A. HERNANDEZ und F. SANZ
Chem. Phys. Lett. 47, 581 (1977)
- (50) B.T. SUTCLIFFE
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 33, 201 (1974)
- (51) P. DE MONTGOLFIER und A. HOAREAU
J. Chem. Phys. 65, 2477 (1976)
- (52) J. KOUTECKY und V. BONACIC
J. Chem. Phys. 55, 2408 (1971)
- (53) S. EHRENSON
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 14, 136 (1969)
- (54) A. VEILLARD
Privatmitteilung
- (55) A. VEILLARD
"IBMOL: Computation of Wavefunctions for Molecules of
General Geometry - Version IV, Part 1"
Large Scale Scientific Computations Department
IBM Research Laboratory, San Jose,
California, USA

- (56) D. SHANKS
J. Math. Phys. 34, 1 (1955)
- (57) P. WYNN
Math. Aids Computation 54, 91 (1956)
- (58) Control Data 7600/Cyber 70 Model 76
"Computer Systems Hardware Reference Manual"
Control Data Corporation, Arden Hills, Minnesota, USA
- (59) G.H.F. DIERKSEN
"Fundamentals of Computer Hard- and Software in
Relation to Quantum Chemical Calculations" in
G.H.F. DIERKSEN, B.T. SUTCLIFFE und A. VEILLARD (Hrsg.)
"Computational Techniques in Quantum Chemistry and
Molecular Physics"
Dordrecht-Holland (1975)
- (60) D.E. KNUTH
"The Art of Computer Programming" Band I-III
Addison-Wesley, Reading (Mass.) (1969-73)
- (61) H. LORIN
"Parallelism in Hardware and Software"
Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs (1972)
- (62) P.G. TUTTLE
"STACKLIB - The CDC 7600 as a Parallel/Vector Computer"
Applied Mathematics Unit, Computer Service
Lawrence Livermore Laboratory - Vector Library,
Babcock&Wilcox, Power Generation Group
Nuclear Power Generation Division, Lynchburg, Virginia, USA
- (63) B. ROOS, A. VEILLARD und G. VINOT
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 20, 1 (1971)
- (64) H. BASCH, C.J. HORNBACH und J.W. MOSKOWITZ
J. Chem. Phys. 51, 1311 (1969)

- (65) A.J.H. WACHTERS
J. Chem. Phys. 52, 1033 (1970)
- (66) E. CLEMENTI und D.L. RAIMONDI
J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
- (67) E. CLEMENTI, R. MATCHA und A. VEILLARD
J. Chem. Phys. 47, 1865 (1967)
- (68) E. CLEMENTI
IBM J. Res. Develop. Suppl. 9, 2 (1965)
- (69) G. VERHAEGEN, S. SMOES und J. DROWART
J. Chem. Phys. 40, 239 (1964)
- (70) A. KANT und S.S. LIN
J. Chem. Phys. 51, 1644 (1969)
- (71) T.A. FORD, H. HUBER, W. KLOTZBÜCHER, E.P. KÜNDIG,
M. MOSKOVITS und G.A. OZIN
J. Chem. Phys. 66, 524 (1977)
- (72) A. KANT und B. STRAUSS
J. Chem. Phys. 45, 3161 (1966)
- (73) A. KANT, S.S. LIN und B. STRAUSS
J. Chem. Phys. 49, 1983 (1968)
- (74) S. LIN und A. KANT
J. Phys. Chem. 73, 2450 (1969)
- (75) A. KANT und B. STRAUSS
J. Chem. Phys. 41, 3806 (1964)
- (76) A. KANT
J. Chem. Phys. 41, 1872 (1964)
- (77) D.N. TRAVIS und R.F. BARROW
Proc. Chem. Soc. 64 (1962)

- (78) P. SCHISSEL
J. Chem. Phys. 26, 1276 (1957)
- (79) M. ACKERMAN, F.E. STAFFORD und J. DROWART
J. Chem. Phys. 33, 1784 (1960)
- (80) J. RUAMPS
Compt. Rend. 237, 1489 (1954)
- (81) J. RUAMPS
Compt. Rend. 239, 1200 (1954)
- (82) J.G. WINANS
Phys. Rev. 37, 902 (1931)
- (83) J.G. WINANS und M.P. HEITZ
Z. Physik 133, 291 (1952); *ibid.* 135, 406 (1953)
- (84) K.D. CARLSON und K.R. KUSCHNIR
J. Phys. Chem. 68, 1566 (1964)
- (85) W.F. COOPER, G.A. CLARKE und C.R. HARE
J. Phys. Chem. 76, 2268 (1972)
- (86) A.B. ANDERSON
J. Chem. Phys. 64, 4046 (1976)
- (87) R.K. NESBET
Phys. Rev. A460, 135 (1964)
- (88) N. RÖSCH und T.N. RHODIN
Phys. Rev. Letters 32, 1189 (1974)
- (89) R.C. BAETZOLD
J. Catal. 29, 129 (1973)
- (90) A.B. ANDERSON
J. Chem. Phys. 66, 5108 (1977)

- (91) R.C. BAETZOLD
J. Chem. Phys. 55, 4355 (1971)
- (92) C.R. HARE, T.P. SLEIGHT, W. COOPER und G.A. CLARKE
Inorg. Chem. 7, 669 (1968)
- (93) A.B. ANDERSON
J. Chem. Phys. 68, 1744 (1978)
- (94) J.C.A. BOYENS und R.H. LEMMER
Farad. Trans. 73(II), 321 (1977)
- (95) P.J. HAY, T.H. DUNNING und R.C. RAFFENETTI
J. Chem. Phys. 65, 2679 (1976)
- (96) S.B. SCHNEIDERHAN
QCPE 10, 113 (1973)
- (97) T. KOOPMANS
Physica 1, 104 (1933)
- (98) L. PAULING
J. Am. Chem. Soc. 69, 542 (1947)
- (99) R.M. BADGER
J. Chem. Phys. 2, 128 (1934); *ibid.* 3, 710 (1935)
- (100) R. MECKE
Z. Phys. 32, 813 (1925)
- (101) H.-H. SCHMIDTKE und A. WOLF
Chem. Phys. Lett. 50, 451 (1977)
- (102) N.R. KESTNER
J. Chem. Phys. 48, 252 (1968)
- (103) B. LIU und A.D. McLEAN
J. Chem. Phys. 59, 4557 (1973)

- (104) N.S. OSTLUND und D.L. MERRIFIELD
Chem. Phys. Lett. 39, 612 (1976)
- (105) M. BULSKI und G. CHALASINSKI
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 44, 399 (1977)
- (106) B.J. RANSIL
J. Chem. Phys. 34, 2109 (1961)

VIII. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

$A(R), B(R)$	Darstellungsmatrizen
a_i, b_i, c_i	Linearkombinationskoeffizienten
C	Integrationskonstante
c_v	spezifische Wärmekapazität
D	Elektronendichte
D_e	Dissoziationsenergie
$E, \bar{E}$	Energie, Energieerwartungswert
$\underline{F}$	Fockoperator
F^0	Freie Energie
g	Gruppenordnung
g	Elektronenzustandssumme
$\underline{H}$	Hamiltonoperator
H^0	Enthalpie
$\underline{h}^1, \underline{h}^2$	Ein- bzw. Zweielektronenanteil des Hamiltonoperators
IP	erstes Ionisationspotential
I	Ionenstrom
$J, \underline{J}$	Coulombintegral, Coulomboperator
$K, \underline{K}$	Austauschintegral, Austauschoperator
k_e	Kraftkonstante
l	Drehimpulsquantenzahl

M, N	Gesamtelektronenzahlen
m, n	Elektronenindices
N_{STO}, N_{GTO}	Normierungskonstanten
O^i	Projektionsoperator
P	Supermatrix
R	Gaskonstante
R	Symmetrieoperation
r	Abstandskoordinate
r_e	Gleichgewichtsabstand
S	Überlappungsintegral
T	kinetische Energie
T	absolute Temperatur ($^{\circ}K$)
U	Reduktionsmatrix
V	potentielle Energie
$V(\omega, T)$	Schwingungszustandssumme
x^l, y^m, z^n	karthesische Winkelanteile der primitiven Gaußfunktionen
$Y_{l,m}$	Kugelflächenfunktionen
Z	Kernladungszahl
α	Gaußorbitalexponent
$\alpha(n), \beta(n)$	Spinfunktionen
Δ	Laplaceoperator

δ_{ij}	KRONECKER-Symbol
ϵ	Orbitalenergie
η	primitive Basisfunktion
θ	Winkelkoordinate
Θ_D	DEBYEsche Temperatur
χ	atomare Einelektronenfunktion
λ	LAGRANGEScher Multiplikator
μ, ν	Kernindizes
$\nu_{\max}$	DEBYEsche Grenzfrequenz
ξ	Slaterorbitalexponent
σ	Ionisationsquerschnitt
Φ	Mehrelektronenwellenfunktion
ϕ	Einelektronenwellenfunktion
ϕ	Winkelkoordinate
Ψ	Mehrelektronenwellenfunktion
ψ	Einelektronenwellenfunktion
$\omega(n)$	Spinfunktion
ω_e	Schwingungskonstante
$\omega_e x_e$	Anharmonizitätskonstante
∇	Napla-Differentialoperator

LEBENS LAUF

Andreas Wolf, geboren am 30.12.1950 in Frankfurt/Main-Höchst

Eltern: Rudolf Wolf

 Johanna Wolf, geb. Schmauß

Ausbildung:

1956 - 1960 Hostato-Grundschule in Ffm.-Höchst

1961 - 1969 Leibniz-Gymnasium in Ffm.-Höchst

Juni 1969 Abitur

Oktober 1969 Beginn des Chemie-Studiums an der
J.W. Goethe-Universität, Frankfurt/Main

März 1972 Diplomvorprüfung

Juni 1974 Diplom

Juli 1974 - Wissenschaftlicher Mitarbeiter des
Dez. 1976 Rechenzentrums der Universität Düsseldorf

Aug. 1975 - Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter
Okt. 1978 Leitung von Prof. Dr. H.-H. Schmidtke

seit Verwalter einer wissenschaftlichen
Jan. 1977 Assistentenstelle am Institut für
Theoretische Chemie der Universität
Düsseldorf

Fotodruck Mainz, 5100 Aachen, Neupforte 13, Nähe Markt, Telefon (02 41) 2 73 05